Über

Bromprodukte und Alkalimetallverbindungen des Chinophtalons und ein Isomeres desselben.

Von der

Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor Ingenieur)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

HEINRICH MERKEL

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1902.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

NÜRNBERG.

Wilh. Tümmel's Buch- und Kunstdruckerei.

1902.

Über

Bromprodukte und Alkalimetallverbindungen des Chinophtalons und ein Isomeres desselben.

Von der

Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor Ingenieur)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

HEINRICH MERKEL

aus Nürnberg.

ACAD. UNIV. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1902.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

NÜRNBERG.

Wilh. Tümmel's Buch- und Kunstdruckerei.

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0091

Über Bromprodukte und Alkalimetallverbindungen des Chinophtalons und ein Isomeres desselben.

Einleitung.

Den Ausgangspunkt zu vorliegender Arbeit bildet eine vor Jahresfrist erschienene Abhandlung von A. Eibner und O. Lange: „Zur Konstitution des Chinophtalons und der beiden isomeren Chinophtaline“.[1])

Spätere Untersuchungen von A. Eibner und E. Simon[2]) über das p-Toluchinophtalon lieferten neue Gesichtspunkte zur Frage der Konstitution der Bromderivate des Chinophtalons. Ferner erschien es wünschenswert, die Zusammensetzung der Alkalimetallverbindungen der Chinophtalone aufzuklären, und endlich war die Konstitution eines inzwischen von A. Eibner (l. c.) gefundenen isomeren Chinophtalons zu ermitteln. Ich wurde mit der Lösung genannter Fragen betraut.

Der Behandlung meines Themas schicke ich eine Einleitung über die Geschichte des Chinophtalons, welche ich grösstenteils der ersterwähnten Arbeit von A. Eibner und O. Lange entnehme, voraus.

Das Chinolingelb, ein in der Farbstofftechnik wegen seines grossen Färbevermögens, seiner Licht- und Säurebeständigkeit vielfach angewendeter Farbstoff, ist das Natriumsalz der Sulfosäure des Chinophtalons. Dieses selbst in der Technik mit dem Namen „Chinolingelb spritlöslich“ bezeichnet, wurde von E. Jacobsen

[1]) Annalen der Chemie **315**, 303 [1901].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2303 [1901].

und C. L. Reimer[3]) und fast gleichzeitig von M. C. Traub[4]) entdeckt. Als Ausgangsmaterialien dienten ersteren Autoren Phtalsäureanhydrid und Steinkohlentheerchinolin, letzterer verwendete Cinchoninchinolin. Die Analysen des erhaltenen Kondensationsproduktes deuteten darauf hin, dass dasselbe aus gleichen Molekülen Phtalsäureanhydrid und Chinolin entstanden sei. Daher nahmen Jacobsen und Reimer anfangs an, dass 2 Kernwasserstoffe des Chinolins mit einem Sauerstoffatome des Phtalsäureanhydrid reagiert hätten und glaubten zu dieser Annahme umsomehr berechtigt zu sein, als sie später fanden, dass das ebenfalls im Steinkohlentheer vorkommende Rohpyridin mit Phtalsäureanhydrid eine sehr ähnliche Verbindung lieferte, die sie Pyrophtalon[5]) nannten. Nachdem aber bald darauf von ihnen gefunden war, dass dieses dem im Rohpyridin vorkommenden α-Picolin seine Entstehung verdankt, nahmen sie zuletzt an, dass nur methylierte Pyridine und im Pyridinkern methylierte Chinoline Phtalone lieferten, und ferner, dass die Wasserstoffatome des Methyls, nicht die des Kernes, mit dem Sauerstoff des Phtalsäureanhydrids reagieren. Bestätigt wurde diese neue Auffassung zunächst durch die Thatsache, dass Chinophtalon beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck bei 240° in Phtalsäure und Chinaldin gespalten wird, und dass G. Schultz[5a]) durch Destillation des Farbstoffes mit Kalk ebenfalls Chinaldin erhielt. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte Chinophtalon ferner die durch Döbner und v. Miller[6]) schon früher dargestellte Chinaldinsäure (α-Chinolincarbonsäure). Aus diesen Versuchen ergab sich also die Thatsache, dass 2 Wasserstoffatome eines in α-Stellung zum Stickstoff befindlichen Methyls des Pyridin- und Chinolinringes mit leicht beweglichen Sauerstoffatomen zu reagieren vermögen.

Diese Reaktionsfähigkeit des Methyls zeigte sich nicht nur dem Phtalsäureanhydrid gegenüber, sondern auch bei Anwendung von Aldehyden; so erhielten Wallach und Wüsten[7]) aus dem

[3]) D. R.-P. No. 23188 vom 4. November 1882; D. R.-P. No. 25144 vom 18. April 1883. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 297, 1082 [1883].

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 297, 878, 1082 [1883].

[5]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **16**, 2602 [1883].

[5a]) Unveröffentlichte Untersuchungen.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2472 [1883].

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2007 [1883].

durch Erhitzen von Anilin, Schwefelsäure, Milchsäure und Nitrobenzol dargestellten Chinaldin mit Benzaldehyd Benzylidenchinaldin $C_6H_5\text{-}\overset{H}{C}=\overset{H}{C}\text{-}C_9H_6N$, welches später auch von Jacobsen und Reimer isoliert wurde.

Die Ladenburg'schen Arbeiten[8]) über die Alkine hatten ebenfalls gezeigt, dass dem α-ständigen Methyl im Chinolin eine ganz besondere Reaktionsfähigkeit zukommt, die nach Königs das γ-Methyl etwa in gleichem Grade zu besitzen scheint.

Diese Annahme stützten ferner die Arbeiten von A. Lipp[9]) über Einwirkung von Formaldehyd auf n. Methyltetrahydroα-picolin, dann die von Methner[10]) veröffentlichte Abhandlung: Zur Reaktion zwischen Formaldehyd und Chinaldin (α-Vinylchinolin), endlich die Untersuchungen von Königs[11]), welcher nachwies, dass bei Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin alle 3 Wasserstoffatome des Methyls nacheinander durch Methylol ersetzt werden können. Die von Döbner und von Miller[12]) am Lepidin mit Chloral und Benzaldehyd und die von Heymann und Königs[13]) durch Einwirkung von substituierten aromatischen Aldehyden auf diese Base erhaltenen Reaktionen ergaben, wie erwähnt, die Gleichwertigkeit des γ- und α-Methyls im Chinolinkern.

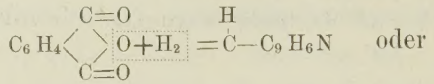
Nach den hier angeführten Untersuchungen ist ohne Zweifel anzunehmen, dass das Methyl des Chinaldins bei der Entstehung des Chinophtalons in Reaktion tritt, und dass diese Gruppe ähnliche Reaktionsfähigkeit besitzt, wie diejenige im Acetaldehyd, Aceton u. s. w.

Nach Erkenntnis der Wirkungsweise des Methyls bei der Phtalonreaktion des Chinaldins konnte an die Aufstellung einer Konstitutionsformel für das Chinophtalon gedacht werden. Je ein

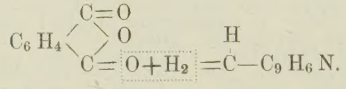
---

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1671 [1891].
[9]) „ „ „ „ „ **19**, 2844 [1886] und **25**, 2190 [1892].
[10]) „ „ „ „ „ **27**, 2689 [1894].
[11]) „ „ „ „ „ **31**, 2364 [1898] und **32**, 223 [1899].
[12]) „ „ „ „ „ **18**, 1646 [1885] und **19**, 134 [1886].
[13]) „ „ „ „ „ **21**, 2424 [1888].

Molekül Phtalsäureanhydrid und Chinaldin können sich in folgender Weise unter Wasseraustritt condensieren:



oder



Neben der ersten dieser beiden Formeln, welche von Jacobsen aufgestellt ist, und die sich meist in älteren Lehrbüchern findet, wurde im Jahre 1888 durch G. Schultz[14]) die 2. asymmetrische Formel aufgestellt. Durch neuere Betrachtungen von Gabriel[14a]), wonach Chinophtalon ein farbloses Bromadditionsprodukt liefern soll, schien dieselbe gestützt zu werden.

A. Eibner und O. Lange glaubten, gestützt auf reiches experimentelles Material, die Richtigkeit der 2. asymmetrischen Formel und die Unrichtigkeit der ersten bewiesen zu haben. Nach diesen Untersuchungen addiert Chinophtalon ähnlich dem Gabriel-schen Phtalidderivaten[15]) Brom und NO_2.

Seine Entstehung aus Chinaldin und Phtalylchlorid, dessen asymmetrische Konstitution durch A. von Baeyer[16]) bewiesen ist, ferner die Darstellung eines den Ladenburg'schen Alkinen vergleichbaren Additionsproduktes, das durch vorsichtiges Erhitzen molekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid bezw. Phtalylchlorid und Chinaldin erhalten wurde und bei höherer Temperatur in Chinophtalon unter Wasseraustritt übergeht, schienen ferner für die asymmetrische Konstitution des Chinophtalons zu sprechen, ebenso wie die Umwandlung des R. Nencki'schen[16a]) Monophtalidylchinaldins mittels Brom in Chinophtalon. Die aus seinen Reaktionen und und Bildungsweisen für die asymmetrische Formel sprechenden

---

[14]) G. Schultz und P. Julius. Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. I. Auflage.

[14a]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3230 [1891].

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2521 [1884]; siehe auch **18**, 2455 [1885] und **19**, 837 [1886].

[16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 123 [1877] und **12**, 642 [1879].

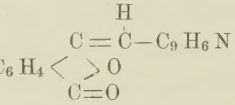
[16a]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 187 [1896].

direkten Beweise werden ferner auch auf indirektem Wege unterstützt. So war es bisher nicht möglich, aus dem Farbstoff ein Oxim darzustellen, ebenso konnte er durch konz. Salzsäure nicht in Diketohydrinden und Karbostyril gespalten werden, wie auch der Versuch einer Synthese aus obigen Ausgangsprodukten bis jetzt misslang. Endlich bildete die von A. Eibner und O. Lange konstatierte Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des Chinophtalons, nämlich des α-Chinophtalins und des β-Chinophtalins das letzte Glied der indirekten Beweise für die Annahme der asymmetrischen Konstitution des Chinophtalons.

I. Teil.

Über die Bromderivate des Chinophtalons.

Um die asymmetrische Formel des Chinophtalons



zu stützen, wurde s. Z. von A. Eibner und O. Lange das Verhalten desselben gegen Brom studiert.

Es sollte ähnlich den Gabriel'schen Phtalidderivaten Brom addieren und eventuell noch ein drittes Atom durch Substitution des Wasserstoffes der Methingruppe aufnehmen. Die Darstellung dieser Bromderivate des Chinophtalons verursachte Schwierigkeiten und es gelang erst Eibner und E. Simon, eine einwandfreie und ergiebige Darstellung des orange-gelben Brom-p-Toluchinophtalons zu ermitteln. Hiedurch wurde ein genaues Studium seiner Eigenschaften ermöglicht.

Diese Untersuchungen ergaben nun, dass jenes Bromderivat nicht die Eigenschaften besitzt, welche es als Analogon des Tribrombenzalphtalids von Gabriel haben müsste. Es enthält nämlich einen Teil des Broms in sehr leicht abspaltbarer Form, was nicht der Fall sein dürfte, wenn es von einer Kohlenstoffdoppelbindung additionell aufgenommen wäre. Das Verhalten dieses Polybromides erinnert vielmehr an jenes der Superhalogenverbindungen der Alkaloide, Chinoline, Ammoniumverbindungen etc., die von A. W. Hofmann, Jörgensen, Claus und anderen entdeckt und untersucht sind.

In der zitierten Arbeit von A. Eibner und E. Simon sind einige derjenigen Eigenschaften des orange-gelben p-Toluchinophtalonbromides, welche die Ähnlichkeit desselben mit den obengenannten Verbindungen beweisen, schon angeführt. Hieran anknüpfend war es meine nächste Aufgabe, auch für das Polybromid des Chinophtalons eine bessere Darstellungsweise ausfindig zu machen, sodann die Eigenschaften desselben mit jenen des obenerwähnten Bromides zu vergleichen, und endlich die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln.

Als Einleitung zu diesem Teil meiner Arbeit schicke ich eine kurze Zusammenstellung über die Geschichte der sog. Per- oder besser Superhalogenderivate der Alkaloide und verwandter Verbindungen voraus.

Im Jahre 1851 berichtet A. W. Hofmann[17]) in seiner berühmt gewordenen Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis organischer Basen“ über neue krystallisierte Verbindungen, welche durch Einwirkung der Halogene auf Tetraäthylammoniumverbindungen entstehen. Er hielt dieselben für Substitutionsprodukte und erwähnte, dass besonders das Bromderivat durch Krystallisationsfähigkeit und orange-gelbe Farbe ausgezeichnet sei. Später wurden von Weltzien[18]) die entsprechenden Chlor- und Jodderivate der Tetraammoniumbasen erhalten und als Polyhaloide bezeichnet.

Als nun im Jahre 1870 eine Abhandlung von Marquart[19]) über das Tribomid des Tetraäthylammoniums erschien, das aus Alkohol in hellorange-roten Nadeln vom Schmelzpunkt 78° krystallisierte, wurde auch die Existenz eines Pentabromides wahrscheinlich gemacht.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen und besonders ihre Unbeständigkeit liessen rasch erkennen, dass man es hier nicht mit Substitutions-, sondern mit einer Art von Additionsprodukten zu thun habe. Die erste theoretische Spekulation über die Zusammensetzung dieser Verbindungen rührt von H. Kolbe[20]) her, welcher die Verbindung von 2 Atomen Halogen mit der Ammoniumbase nicht als Derivat siebenwertigen Stickstoffs

[17]) Ann. d. Ch. **78**, 274 [1851].
[18]) „ „ „ **91**, 33 [1854] und **99**, 1 [1856].
[19]) Journ. f. prakt. Ch. N. F. **1**, 430 [1870].
[20]) „ „ „ „ „ „ **1**, 435 [1870].

ansieht, sondern das Zustandekommen einer solchen durch die Annahme von „Krystallbrom“ analog dem Krystallwasser zu erklären suchte. Inzwischen war von Anderson[21]) gefunden worden, dass nicht nur einfache Ammoniumverbindungen, sondern auch Pyridin Chlor bei gewöhnlicher Temperatur addiert, und später fand A. W. Hofmann[22]) ein orange-gelbes krystallisiertes Pyridinbromid $C_5H_5NBr_2$, während Grimaux[23]) ein Pyridinperbromid $(C_5H_5NBr_2)_2HBr$ erhielt, von welchem er mitteilte, dass es, mit Wasser erhitzt, Brom abgibt und mit Ammoniak Stickstoff entwickelt. In neuerer Zeit wurde von Dafert[24]) neben Perjodiden des Trimethyl- und Tetraäthylammoniumjodides, Nitrosodimethyl- und Diäthylanilins ein Pyridinperjodidhydrat $C_5H_5NHJ(J)_4$ durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf schwefelsaures Pyridin in Form von smaragdgrünen, bei 89° schmelzenden Nadeln dargestellt; derselbe Autor erhielt auch eine rote Jodverbindung durch Einwirkung von Jod auf Pyridin in neutraler Lösung und erwähnt, dass diese Perjodide Dichroismus zeigen. Durch Huber[25]) sowie von Cahours und Étard[26]) wurden ferner Perbromide des Nicotins, dann von Grimaux (l. c.) ein Chinolindibromürbromhydrat dargestellt, das in rotbraunen, bei 88° schmelzenden Nadeln krystallisiert, mit Alkohol Bromal, mit heissem Wasser Brom und mit Ammoniak Stickstoff liefert. Brom- und Jodderivate des Chinaldins sind in der Folge von Pictet und Kraft[27]) und besonders von Claus und seinen Schülern[28]) erhalten worden. Dieser Forscher,

---

[21]) Ann. d. Ch. **105**, 340 [1858].

[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 988 [1879].

[23]) Bull. soc. chim. **38**, 124 [1882] und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2371 [1882].

[24]) Wiener Monatsh. **4**, 508 [1885].

[25]) Jahresber. f. Ch. **1864**, 439 und Ann. d. Ch. **131**, 257 [1864].

[26]) Compt. rend. **90**, 1315 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1744 [1880].

[27]) Chem. Central-Blatt **2**, 81 [1893].

[28]) Claus & Collichon: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**. 2765 [1886].
Claus & Istel: „ „ „ „ „ **15**, 824 [1882].
Claus & Collichon: „ „ „ „ „ **19**, 2502 u. 2763 [1886].
Claus & Tarnier: „ „ „ „ „ **20**, 2878 [1887].

sowie M. Dittmar[29]) fanden später, dass Chinolin sich mit Chlorjod (vergl. $C_9H_7NClJHCl$ = Chinojodin, dann ferner $C_9H_7NC_3H_7BrJ_2$) und auch mit allen 3 Halogenen und Halogenalkylen zu verbinden vermag. Ähnliches fand auch Ostermayer[30]) beim Coffeïn. Die Theorie dieser Halogenadditionsprodukte des Stickstoffs wurde seit dem Jahre 1870 ganz besonders gefördert durch die eingehenden Arbeiten von Jörgensen[31]); derselbe beschäftigte sich zunächst mit den anorganischen Superjodiden und brachte unter anderem Beweise für die Annahme, dass die Auflösung von Jod in Jodkalium das Jod in Form von Kaliumtrijodid chemisch gebunden enthält, wogegen Mendelejeff[32]) die Unbeständigkeit, mit der die zwei Jodatome an das Jodkalium in diesem Salz gebunden sind, in Analogie mit der Unbeständigkeit mancher Krystallhydrate ($ClH + H_2O$) brachte.

In gleicher Weise wie Jörgensen fasste Johnson[33]) die Verbindungen $KJ(CN)_2$ und NH_4J_3 auf.

Ersterer stellte sodann eine Reihe komplizierter, anorganischer Perjodide dar, wie das aus Kupferoxydammoniak und Kaliumtrijodid erhaltene Jodid $N_4H_{12}CuJ_6 + (xH_2O)$, dann $N_4H_{12}CuJ_4$, ferner Kuprotetraammoniumquecksilberjodid und Quecksilberhexajodid und bewies dadurch die Fähigkeit des elementaren Jodes, sich nicht nur mit Ammoniumstickstoff und Alkalimetallsalzen, sondern auch mit denen der Schwermetalle zu verbinden. In einer weiteren Abhandlung ging Jörgensen[34]) zur Untersuchung der Superjodide der Alkaloide über, deren einige schon von Bouchardad[35]) erhalten worden waren; es wurden untersucht: Morphintetrajodid, Codeïntri- und pentajodid, Papaverintrijodid, Narcotintrijodid, Cotarmintrijodid und endlich Narceïnsesquijodid. In einer weiteren Abhandlung[36]) folgten die Superjodide der Chinaalkaloide, welche als Trijodide erkannt wurden,

---

[29]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1612 [1885].

[30]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 600 und 2763 [1885].

[31]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **2**, 347 [1870].

[32]) Grundlagen der Chemie S. 563, Fussnote 63 [1. Auflage].

[33]) Chem. soc. Journ. **1877**, 249.

[34]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **2**, 433 [1870].

[35]) Manuel de matière médicale et therapeutique et de pharmacie 4. Edit [1864] 2 Vol.

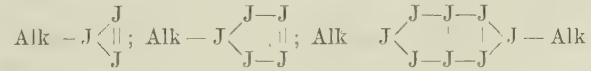
[36]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **3**, 145 [1871].

und die der Strychnosbasen, sodann die des Piperins, Atropins, Berberins, Theobromins und einiger synthetisch gebildeter Phosphonium-, Arsonium- und Stibonium-verbindungen[37]). Gelbgefärbte Perbromide erhielten W. Königs und Comstock[38]) stets als Nebenprodukte bei der Herstellung der Dibromide von Cinchonin, Cinchen, Chinen, Apocinchen etc.; sie wurden durch Schütteln der Reaktionsprodukte mit Bisulfitlösung entfernt.

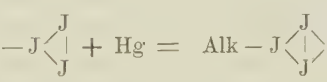
Mehrere Untersuchungen von Jörgensen[39]) über den Herapathit, der im Jahre 1852 von Herapath durch Zusatz von Jodeisen und überschüssigen Jod zu der sauren Lösung eines Chininsalzes als cantharidengrüne Krystallmasse erhalten worden war, gaben Veranlassung zur genaueren Untersuchung der sogen. „Acidperjodide", d. h. der Verbindungen mineralsaurer Salze von Stickstoffbasen mit Jod. In der ersten dieser Abhandlungen bringt Jörgensen eine quantitative Bestimmung des Jods im Herapathit durch Kochen desselben mit Ammoniak, Zinkstaub und etwas Alkohol, wodurch eine vollkommene Reduktion des Halogenes erfolgte und Fällen der filtrierten, von Alkohol befreiten Lösung nach dem Ansäuern mit verd. Salpetersäure mittels Silberlösung. Es folgte hierauf die Darstellung einer Anzahl von Sulfatperjodiden des Chinins und Methylchinins, des Chinidins, Aethylchinidins, Cinchonins und Cinchonidins und sogar des Anilins und p-Toluidins, und in einer weiteren Abhandlung die Beschreibung von Perjodseleniaten, -phosphaten, -arseniaten, -oxalaten, -tartraten und -chlorhydraten[40]). Jörgensen stellte sodann auch von dem von Gibbs und Genth[41]) erhaltenen Purpureokobaltchlorid ein Perjodidsulfat[42]) dar und stellte daran anschliessend in einem folgenden Kapitel theoretische Betrachtungen über diese Perjodide an: Hiernach enthalten dieselben das Jod in zwei Zuständen als Jodwasserstoff und in einer „freieren Form", in welcher

[37]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **3**, 328 [1871].
[38]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **19**, 2859 [1886] und **20**, 2678 [1887].
[39]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **14**, 213 und 356 [1876].
[40]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **15**, 65 [1877].
[41]) Sill. amerikan. Journ. [2] **23**, 321.
[42]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **15**, 418 [1877].

es molekulares Jod genannt werden kann, weil es in vielen Beziehungen die Eigenschaften des freien Jodes zeigt. Es verhält sich nämlich in polarisiertem Lichte wie Turmalin, zersetzt Schwefelwasserstoff, färbt Alkohol braun, bläut Stärke, wird durch Schwefeldioxyd und Thiosulfat reduziert, vereinigt sich direkt mit Thalliumjodür zu Thalliumjodid, mit Quecksilber bald zu Jodür, bald zu Jodid und wirkt endlich auf Silbernitrat wie freies Jod, indem gleichzeitig Jodid und Jodat entsteht. All dies entsprach gut der Vorstellung, die man sich damals von den sog. „molekularen Verbindungen“ machte. Indem Jörgensen a. a. O.[43]) nochmals darauf hinwies, dass alle diese Körper sich wie Turmalin verhalten, nämlich das Licht polarisieren und dichroitisch sind, also künstliche Turmaline genannt werden können, findet er in diesem Verhalten einen Beweis dafür, dass in den Perjodiden ein Teil der Jodatome in derselben Weise gebunden sind, wie im freien Jod, da, wie er fand, das feste Jod in durchsichtigem Zustande selbst einen künstlichen Turmalin darstellt, indem es je nach der Spiegelstellung im durchfallenden Licht blassbraun oder schwarz erscheint. Weil nun in den Superjodiden das Jod sozusagen verdünnt sei, so zeigen auch grössere Krystalle die gleiche Eigenschaft wie Jod selbst. Die theoretische Erklärung ist nach Jörgensen leicht, wenn man das Jod als dreiwertig annimmt. Bezeichnet man mit „Alk“ ein Alkaloidammonium, so könne man die Superjodide etc. wie folgt veranschaulichen:



und

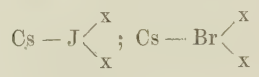


Durch die im Jahre 1892 erfolgte Entdeckung von Trihalogeniden des Cäsiums und Rubidiums durch H. L. Wells[44]) wurde dieser Auffassung der Bindungsfähigkeit des Jodes etc. vermöge seiner

[43]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 465 [1869].

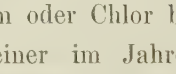
[44]) Zeitsch. f. angew. Chem. **1**, 85 [1892], Wells und Wheeler ebenda **1**, 442.

Valenzerhöhung eine neue Stütze gegeben. Die entsprechenden Verbindungen erhielten die allgemeine Formel



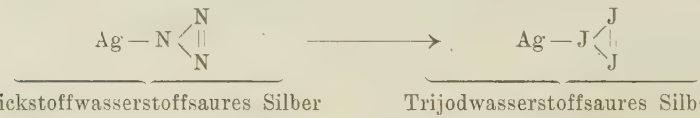
wobei x Brom oder Chlor bedeutet[45]).

Nach einer im Jahre 1895 erschienenen Abhandlung von F. W. Schmidt[46]) wurde es unwahrscheinlich, dass den Alkalitrihalogeniden die Formel



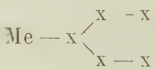
zukommt, nach welcher nur 1. bezw. 2. Halogenatome dreiwertig geworden wären; die Existenz des Azoimides von Curtius mache es vielmehr wahrscheinlich, dass die Trihalogenwasserstoffsäuren eine der Stickstoffwasserstoffsäure analoge Zusammmensetzung besitzen, im Sinne der Formeln

Stickstoffwasserstoffsäure — Trijodwasserstoffsäure



Stickstoffwasserstoffsaures Silber — Trijodwasserstoffsaures Silber.

Wenn die Trijodide wirklich Salze einer Trijodwasserstoffsäure sind, so müssen sie sich — so argumentiert Schmidt — durch doppelte Umsetzung gewinnen lassen. In der That erhielt er beim Zusammenbringen von Kaliumtrijodidlösung mit salpetersaurem Silber einen schwarzbraunen Niederschlag, der einen der Formel AgJ_3 sehr nahe kommenden Silbergehalt aufwies. Den Pentahalogen-Metallsalzen gibt Schmidt die Formel:



[45]) Vergl. auch die Formeln Cs=(J—J)—J; Cr—(BrJ—J) nach Remsen. American chem. Journ. **11**, 291.

[46]) Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 431 [1895].

In jüngster Zeit beschäftigte sich A. Hantzsch[47]) mit der Frage der Zusammensetzung der von Griess entdeckten Diazoperhaloide und fand, dass es nicht nur Diazoperbromide gibt, dass vielmehr Chlor, Brom und Jod in nahezu allen Kombinationen an der Bildung dieser Trihaloide beteiligt sein können, Verhältnisse, die denjenigen der Perhalogenverbindungen der Alkalien und Alkaloide analog sind. Die Diazoperhaloide wurden früher als Verbindungen vom Hydrazintypus

$$R-\underset{x}{N}-\underset{x}{N}-x$$

aufgefasst.

Nachdem aber Bamberger und Hantzsch die Diazosalze als Diazoniumhaloide

$$R-\underset{N}{N}-x$$

erkannt hatten, mussten notwendig diese Perhaloide als Diazoniumperhaloide

$$R-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-(x_1\,x_2\,x_3)$$

aufgefasst werden; und da das Radical Diazonium als zusammengesetztes Jon sich dem Kalium, oder besser dem Ammonium analog verhält, so lag es nahe, die neuesten von Wells und Schmidt bei den anorganischen Perhaloiden gefundenen Thatsachen hierher zu übertragen. Hantzsch formulierte daher seine Diazoniumperhaloide in folgender Weise:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-(Cl, Br, J) \quad \text{oder genauer} \quad C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Br\langle\begin{smallmatrix}Br\\|\\Br\end{smallmatrix}$$

Die gemeinsame Eigentümlichkeit der sämtlichen hier angeführten Verbindungen ist, dass sie das Halogen in ganz besonders loser Bindung enthalten und dieses daher sehr leicht abgespalten werden kann. Jene leichte Bindung ist auch die Ursache, dass das Halogen in diesen Verbindungen einen Teil der Eigenschaften, die es im elementaren Zustand besitzt, beibehalten hat; so unter

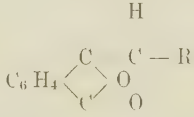
[47]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2754 [1895].

anderem die Farbe, Dichroismus etc. Die in der Zusammenstellung gelegentlich angeführten Reaktionen dieser Verbindungen mit Wasser, Ammoniak, Alkohol, schwefliger Säure und Sulfiten sind die Reaktionen der betreffenden freien Halogene auf diese Agentien.

Die orange-gelb gefärbten Bromderivate der Chinophtalone mussten jene Reaktionen geben, wenn sie wirklich Superbromide waren. Damit ist der Gang der folgenden Untersuchungen angedeutet.

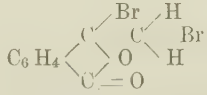
A. Das orange-gelbe Bromchinophtalon.

Bei der Einwirkung von Brom auf Methylenphtalid, Benzalphtalid etc. erhielt, wie oben erwähnt, Gabriel[48]) bei gewöhnlicher Temperatur **farblose** Additionsprodukte von 2 Atomen Brom an diese Verbindungen und schloss daraus, dass in ihnen eine Kohlenstoffdoppelbindung vorhanden sei, d. h: dass er es mit Phtalidderivaten zu thun habe, deren allgemeine Zusammensetzung der Formel

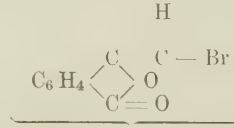


entspricht.

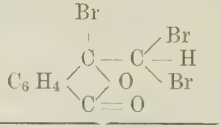
Diese Körper gingen beim Schmelzen unter Bromwasserstoffabgabe in Monobromsubstitutionsprodukte über, welche sodann beim Einschliessen im Rohr auf 100° erhitzt Dibromadditionsverbindungen der Monobromide lieferten. So wurde z. B. der Reihe nach aus Methylenphtalid

I. 

Dibrommethylenphtalid

II. 

Monobrommethylenphtalid

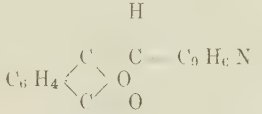
III. 

Dibromid des Monobrommethylenphtalids

erhalten.

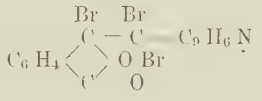
[48]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2521 [1884].

Wenn das Chinophtalon in ähnlicher Weise Brom aufnahm wie die Gabrielschen Phtalidderivate, so wies dies, wie A. Eibner und O. Lange argumentierten, darauf hin, dass auch dieses ein Phtalidderivat sei, d. h. die assymmetrische Formel



besitze.

Bei der Behandlung von Chinophtalon in Eisessiglösung mit Brom entstand nun ein bromiertes Chinophtalon, dessen Analysen auf ein Tribromid hinwiesen. Es wurde daher demselben nach den damaligen Erfahrungen die dem Methylentribromid analoge Formel



zugeschrieben.

Der Umstand jedoch, dass dieses Tribromid nicht farblos ist, wie es wegen Aufhebung der Doppelbindung hätte sein müssen, ferner, dass es entgegengesetzt dem Tribrommethylenphtalid schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht und endlich ausserordentlich leicht in Chinophtalon übergehen kann, liess alsbald vermuten, dass dieses Bromid anders zusammengesetzt sein müsse als jenes.

Zur Durchführung dieser Untersuchung war es notwendig, zunächst eine ausgiebige Darstellung dieses Körpers zu finden.

1. **Orange-gelbes Bromchinophtalon,** erhalten in **Chloroformlösung.**

Gabriel und Cohn[49]) berichten, dass sie bei Behandlung des Chinophtalons in Chloroformlösung mit Brom ein weisses Additionsprodukt erhalten hätten. Da A. Eibner und O. Lange bei Wiederholung dieses Versuches trotz verschiedener Variationen der Versuchsbedingungen zunächst kein weisses, sondern ein tief-orange-rotes Produkt erhalten hatten, wendeten sie sich, in der Hoffnung, jenes weisse Bromderivat zu erlangen, zur Bromierung

[49]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3280 [1891].

des Chinophtalons in Eisessiglösung und erhielten hiebei allerdings ein fast weisses, etwas gelbgefärbtes Produkt, das sich aber nicht als Additionsprodukt, sondern als Monobromchinophtalon erwies.

Nachdem A. Eibner und E. Simon[50]) bei Behandlung des p-Toluchinophtalons in Chloroformlösung mit Brom ein ebenfalls orange-gelbes Bromprodukt erhalten hatten, war es von Interesse, auch das Verhalten des Chinophtalons selbst gegen Brom in Chloroformlösung nochmals zu studieren:

Eine Auflösung von 3 gr Chinophtalon in 100 gr warmem Chloroform wurde nach dem Erkalten langsam mit 3 gr Brom, in Chloroform gelöst, versetzt. Die ersten Tropfen Brom verschwinden unter Aufhellung der Lösung, kurz darauf aber scheidet sich bei weiterer Bromzugabe ein voluminöser, tieforangeroter Niederschlag aus, der sich in dem Masse als Brom zugegeben wird, vermehrt. Die Flüssigkeit beginnt dann von gebildetem Bromwasserstoff stark zu rauchen. Filtriert man von diesem Niederschlag **sehr rasch** ab, so erhält man eine orange-gelb gefärbte Lösung, die sehr bald glitzernde Krystalle absetzt, die, je nachdem sie rasch oder langsamer auskrystallisieren, ein orangegelbes, glitzerndes, aus rhombenförmigen Krystallen bestehendes Pulver, oder grosse, etwas tiefer gefärbte, sehr schön ausgebildete prismatische Krystalle mit violettem Flächenschimmer darstellen; einmal ausgeschieden, sind sie in Chloroform schwer löslich. Benzol, Alkohol und Wasser verändern das Bromderivat unter teilweiser Abspaltung von Brom und kommen daher als Lösungsmittel nicht in Betracht. In trockener Luft und im Exsicator bleibt es mehrere Stunden unverändert, an der Luft werden grössere Krystalle nach einigen Stunden undurchsichtig; es schmilzt, nachdem es bei ca. 110° vorübergehend rot geworden, bei 234° unter schwacher Gasentwicklung. Es ergaben Brombestimmungen nach Carius folgende Analysenresultate:

1. 0,4278 gr Substanz ergaben 0,5417 gr AgBr.
2. 0,36815 gr „ „ 0,4466 gr AgBr.
3. 0,3286 gr „ „ 0,4162 gr AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{10}O_2NBr_3$ 46,88 % Br.
„ „ $C_{18}H_{11}O_2NBr_4$ 53,96 % Br.
Gefunden: 53,89; 53,27; 53,90 % Br.

[50]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2305 [1901]

Die Analysen ergaben also das Resultat, dass dieses Bromderivat nicht drei, sondern **vier** Bromatome enthält.

Das gleiche Resultat lieferten Brombestimmungen, die nach Jörgensen durch Kochen des Bromides mit Ammoniak, Zinkstaub und etwas Alkohol ausgeführt waren.

Analyse:

0,3203 gr S gaben 0,4039 gr AgBr.

Ber.: 53,96 % Br. Gef.: 53,67 % Br.

Das Auftreten des dunkelorange-roten Niederschlages als Nebenprodukt bei der Darstellung des neuen Bromchinophtalons, das ich zunächst Tetrabromchinophtalon nennen will, ist sehr lästig, und es wurden Versuche unternommen, dasselbe zu verhindern. Zu diesem Zweck mussten zunächst qualitative Versuche zur Ermittlung seiner Zusammensetzung angestellt werden. Zunächst wurde gefunden, dass es sich mit Alkohol und Wasser ziemlich rasch gelb färbt; es wird hiebei nicht Brom, sondern Bromwasserstoff gebildet. Die erhaltene gelbe Verbindung ist nach dem Auswaschen mit Wasser noch stark halogenhaltig, und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol neben den Nadeln des Chinophtalons die Blättchen des Monobromchinophtalons, letztere aber in viel geringerer Menge. Erwägt man ferner, dass sowohl Chinophtalon, als Monobromchinophtalon mit konz. Bromwasserstoffsäure tiefrote Salze geben, die mit Wasser dissociieren, so kommt man zu dem Schlusse, dass der erwähnte rote Körper ein Gemisch der Salze von Chinophtalon und Monobromchinophtalon ist. Um seine anfängliche Bildung zu verhindern, wurde zunächst das Brom mittels Pottasche von Bromwasserstoffsäure befreit, und es gelang nachher die Bildung jenes Niederschlages zu verhindern. Da jedoch bei der Bildung des Tetrabromids, die zum Teile ein Substitutionsvorgang ist, die Bildung von Bromwasserstoff nicht zu vermeiden ist, so konnte das Reinigen des Broms allein die Bildung des roten Niederschlages nicht verhindern. Ich fand denn auch später, dass es mehr auf die Menge des Lösungsmittels und auf die Art des Bromzugebens ankommt, wenn man die Entstehung des roten Salzes verhindern will. So gelang es meist von einer kalten Lösung von 3 gr Chinophtalon in

150 gr Chloroform bei raschem Zusatz von 3 gr Brom in 20 gr Chloroform eine klare Lösung zu erhalten, die nach einiger Zeit die rein orange-gelben Krystalle des Tetrabromids absetzt. Es entsteht zwar bei Zusatz des Broms stets ein Niederschlag, derselbe löst sich aber beim Schütteln wieder auf. Die Ausbeute an Tetrabromid betrug 3 bis 4,5 gr.

Reaktionen des Tetrabromchinophtalons.

Es wurde schon oben erwähnt, dass dieses Bromid nicht ganz luftbeständig ist; wie ich später fand, verändert es sich sogar im Vacuumexsicator nach mehreren Tagen. Es färbt sich oberflächlich dunkelorangerot und verliert dabei die krystallinische Struktur. Beim Liegen an der Luft unter öfterem Umwenden erhält man nach circa 8 Tagen ein dunkelziegelrotes amorphes Pulver. Dieses ist, wie später gezeigt wird, ein bromwasserstoffsaures Salz.

Sehr rasch verändert sich das Tetrabromid bei höherer Temperatur. Im Dampfschranke färbt es sich anfangs rasch unter Bromabgabe rot, und nach circa 2 Stunden ist es in ein goldgelbes, anscheinend amorphes Pulver zerfallen, das sich in Chloroform ziemlich leicht löst, also kein Salz ist.

Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von viel Alkohol nach einiger Zeit ein rein gelber flockiger Niederschlag, der sich als Chinophtalon erwies. Das Tetrabromid verliert also bei 100° langsam alles Brom und geht in Chinophtalon über.

Sehr charakteristisch sind die weiteren Reaktionen des Tetrabromchinophtalons mit Alkohol, Wasser, Ammoniak und schwefliger Säure. Das Verhalten gegen Alkohol und Wasser wird genauer beim Monobromchinophtalon beschrieben werden.

1. Alkohol entzieht dem Tetrabromid schon bei gewöhnlicher Temperatur drei Atome Brom und man erhält das bei 179° schmelzende, fast farblose Monobromchinophtalon.

2. Wasser spaltet beim Kochen mit diesem Bromid Brom ab; sobald dasselbe weggekocht ist, erhält man einen fast farblosen Rückstand, der aus obigem Monobromchinophtalon besteht; das Wasser reagiert sodann stark sauer.

3. Ammoniak entfärbt das Bromid fast momentan, so dass es beinahe farblos erscheint. Erwärmt man gelinde, so beginnt eine starke Stickstoffentwicklung. Kocht man nicht zu

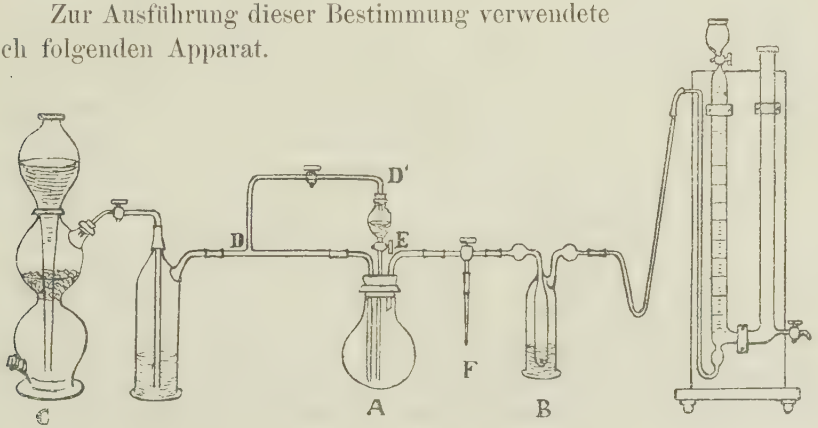
lange, so besteht der sehr hellgelbe Rückstand aus reinem Monobromchinophtalon. Bei fortgesetztem Erhitzen mit Ammoniak geht dieses langsam in Chinophtalon über.

4. Schweflige Säure entbromt das Tetrabromid bei kurzem Erwärmen vollständig. Der Rückstand besteht nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol aus reinem Chinophtalon.

Die angeführten 4 Reaktionen dieses Tetrabromchinophtalons beweisen, dass ein Teil des Broms in demselben in elementarer Form vorhanden ist, denn weder durch Substitution, noch durch Addition an eine Kohlenstoffdoppelbindung eingetretenes Brom könnte ein solches Verhalten zeigen, das Tetrabromchinophtalon zeigt also unzweifelhaft die Reaktionen der in der Einleitung erwähnten Superhalogenderivate. Dass es jedoch ein Bromatom in anderer Bindung enthält, beweist die leichte Bildung von Monobromchinophtalon beim Behandeln mit Alkohol, Wasser und Ammoniak.

Es war nun zunächst von Interesse, zu ermitteln, ob die Reaktionen des Tetrabromchinophtalons mit Wasser und Ammoniak sich zu einer quantitativen Bestimmung des durch diese Agentien abspaltbaren Broms, bezw. Stickstoffs verwenden lassen würden. Zu diesem Zweck studierte ich zunächst das Verhalten dieses Perbromides gegen Ammoniak. Wenn die Reaktion einen glatten Verlauf hatte, so musste aus dem Volumen des dabei entwickelten Stickstoffes auf die Menge des zu dieser Reaktion verwendeten Broms geschlossen werden können.

Zur Ausführung dieser Bestimmung verwendete ich folgenden Apparat.



Im trockenen Kolben A befindet sich die abgewogene Menge (0,3—0,4 gr) Tetrabromid. Die Muenckesche Waschflasche B ist mit Schwefelsäure beschickt und hieran schliesst sich die Schwartzsche Stickstoffbürette. Sobald die Luft im Kolben A und in den anderen Teilen des Apparates und durch die Zweigleitung DD' auch diejenige im Tropftrichter durch Kohlendioxyd, aus dem Kippschen Apparat C verdrängt ist, schliesst man den Tropftrichter bei E ab, füllt Ammoniak ein und lässt dieses durch Aufsetzen des druckausgleichenden Rohres DD' und Öffnen des Hahnes E in den Kolben A treten. Erwärmt man nun den Kolben A schwach, so beginnt alsbald eine stetige Stickstoffentwicklung. Das Gas tritt in die Waschflasche mit Schwefelsäure (1 : 3), wird hiedurch von Ammoniak befreit und gelangt dann in die Schwartzsche Stickstoffbürette. Der Dreiweghahn F dient nur dazu, um bei Beendigung des Versuches eine rasche Kommunikation des Kolbens A mit der Aussenluft herzustellen und ein Übersteigen der Schwefelsäure aus der Muencke-Flasche zu vermeiden.

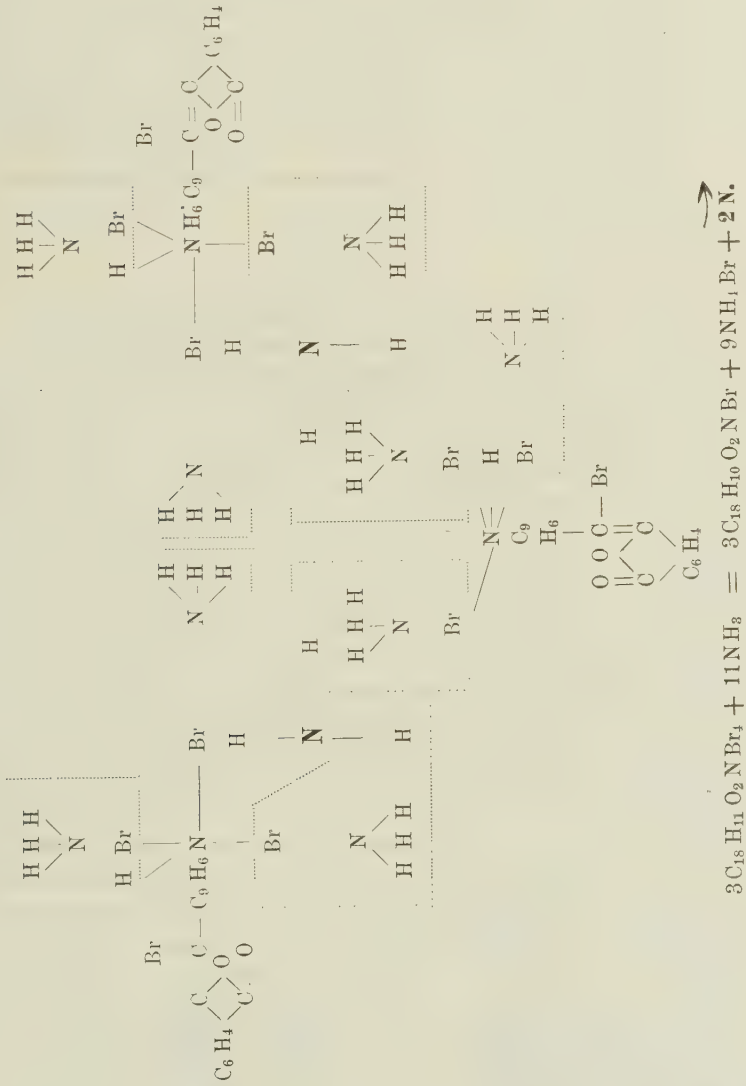
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,5922 gr gaben 9,8 ccm N bei 20° und 713 mm Druck
0,7356 gr „ 13,0 „ „ „ 21° „ 711 „ „
0,8992 gr „ 12,8 „ „ „ 18° „ 709 „ „

Gef.: 1,77; 1,87; 1,48 % N.

Um die Berechnung einer Formel für den Vorgang bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabromchinophtalon zu ermöglichen, muss daran erinnert werden, dass ein Bromatom bei dieser Reaktion unberührt bleibt, da ja der Rückstand im Kolben aus Monobromchinophtalon besteht. Ferner wurde, wie schon erwähnt, gefunden, dass nach der Zersetzung des Tetrabromids mit heissem Wasser dieses stets stark sauer reagiert, also Bromwasserstoffsäure enthält. Da einerseits bromwasserstoffsaures Chinophtalon mit Wasser dissociiert, und andererseits bei der kurzen Dauer des Vorganges die nachträgliche Bildung von Bromwasserstoffsäure, aus dem entwickelten Brom und aus dem Wasser kaum anzunehmen ist, so muss geschlossen werden, dass im Tetrabromchinophtalon die Bromwasserstoffsäure a priori vorhanden ist, mit anderen Worten, dass dies ein Acidperbromid ist. Daraus folgt aber sodann, dass bei seiner Zersetzung mit Ammoniak ein zweites Bromatom nicht zur Bildung von Stickstoff Anlass geben kann. Es kommen also

hiefür nur noch die zwei letzten Bromatome in Betracht. Berechnet man die Menge Stickstoff, welche diese zwei Bromatome aus dem Tetrabromid mit Ammoniak freimachen können, so findet man nach folgender Formel:



$$3\,C_{18}H_{11}O_2NBr_4 + 11\,NH_3 = 3\,C_{18}H_{10}O_2NBr + 9\,NH_4Br + 2\,N.$$

dass 1,5 % Stickstoff entwickelt werden. Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Berechnung befriedigend überein, und man darf

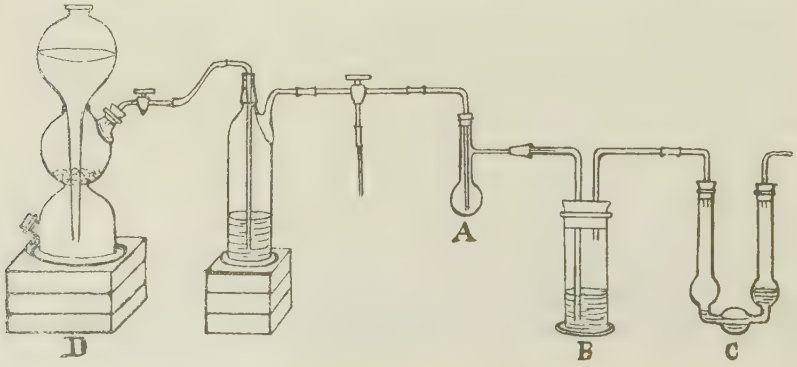
daher annehmen, dass zwei von den vier Bromatomen des Tetrabromchinophtalons jene labile Bindung besitzen, wie sie in den Superhalogenderivaten der Alkaloide etc. vorkommt.

Dies musste aber auch jodometrisch zu beweisen sein; es war anzunehmen, dass die durch Zersetzung des Perbromides mit heissem Wasser frei gewordenen Bromatome eine äquivalente Menge Jod aus Jodkalium frei machen würden. Eine Reihe von Versuchen ergab jedoch, dass die auf diese Weise gewonnenen Resultate nicht genau waren.

Sie blieben auf 2 bis 3 % hinter den berechneten Werten zurück.

Hier die Zahlen: Gef.: % Br. 24,03
23,84
25,37
24,35. Ber.: % Br. 26,98.

Es wurde wahrscheinlich ein Teil des entwickelten Broms während der Operation in Bromwasserstoff verwandelt, ähnlich wie aus Chlorwasser bei längerer Belichtung Salzsäure und Sauerstoff entsteht. Bessere Resultate gab die Zersetzung des trockenen Perbromides durch Wärme. Es wurde schon angeführt, dass das Tetrabromchinophtalon im Dampfschrank allmählich Brom und Bromwasserstoff verliert und in Chinophtalon übergeht. Ich leitete nun den Versuch so, dass 3 Bromatome fortgingen und nur bromwasserstoffsaures Chinophtalon zurückblieb. Zu diesem Zweck erhitzt man am Besten nicht im Wasserbade, sondern im Ölbad auf 120 bis 135°. Die Operation ist beendet, wenn das anfangs orangegelbe Bromid durch die ganze Masse rot geworden ist, was durch öfteres Schütteln des Zersetzungskölbchens in einer halben Stunde der Fall war. Untenstehender Apparat diente zu dieser Bestimmung.



Im trockenen Kolben A befindet sich die abgewogene Menge (0,3 gr) des Bromides. Die Absorbtionsapparate B und C sind mit 10 % Jodkaliumlösung beschickt. Nachdem die Luft aus den Apparaten durch Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat D verdrängt ist, wird durch Erhitzen des Kölbchens das Bromprodukt zersetzt und das freiwerdende Brom durch einen gleichmässig langsamen Kohlendioxydstrom in die Absorbtionsapparate gedrängt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat titriert.

Die Analysen ergaben:

0,2594 gr S gaben 0,1592 gr Jod oder 39,02 % Br.
0,1746 gr S „ 0,1104 gr „ „ 40,14 % Br.
0,2198 gr S „ 0,1425 gr „ „ 41,04 % Br.
Ber.: 40,47 % Br.

Dass dieses Bromchinophtalon ein Acidperbromid ist, geht ferner aus folgenden Versuchen hervor:

1. Suspendiert man das schon öfter erwähnte rote Salz, das Gemisch von bromwasserstoffsaurem Chinophtalon und Monobromchinophtalon, in Chloroform und gibt Brom zu, so tritt beim Schütteln und Reiben mit dem Glasstab bald Hellerfärbung ein und der amorphe Körper wird deutlich krystallinisch. Nach dem Absaugen stellt er ein hellorangefarbiges, krystallinisches Pulver dar, das alle Eigenschaften des bromwasserstoffsauren Tribromchinophtalons zeigt.

2. Das zu diesem Zweck rein dargestellte bromwasserstoffsaure Salz des Monobromchinophtalons verhält sich gegen Brom ebenso.

3. Setzt man ohne Rücksicht auf etwa ausfallenden roten Niederschlag zu einer Lösung von Chinophtalon in Chloroform so lange Brom, bis dieser Niederschlag sich gelöst hat, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine dunkle Ölschicht aus: wäscht man diese nach Abgiessen des überstehenden Chloroforms mehrmals mit Chloroform und reibt mit dem Glasstab, so erhält man eine reichliche Krystallisation des orange-gelben Perbromides.

2. **Bromchinophtalon,** erhalten **in Eisessiglösung.**

Versetzt man eine erkaltete Lösung von 3 gr Chinophtalon in 200 gr Eisessig mit 3 gr Brom, gelöst in wenig Eisessig, so fällt kein rotes Salz aus. Die Lösung bleibt klar und setzt nach einiger

Zeit von selbst, rasch beim Reiben ein schweres, hellorange-gelbes Pulver ab. Die Ausbeute beträgt hiebei 3—4,5 gr. Dasselbe zeigt alle Reaktionen des aus Chloroform erhaltenen Perbromides. Die nach Jörgensen ausgeführte Brombestimmung ergab:

0,4500 gr gaben 0,5674 gr Ag Br.

Ber.: 53,96 % Br. Gef.: 53,64 % Br.

Dieses Bromprodukt ist also identisch mit dem in Chloroformlösung erhaltenen.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das Chinophtalon in der That als Derivat des Chinolins imstande ist, ein Perbromid zu liefern. Anschliessend hieran war es interessant, zu ermitteln, ob Pyridin, Chinolin und Chinaldin auch in Eisessiglösung Perbromide bilden. Qualitative Versuche ergaben, dass sowohl Pyridin als Chinolin in Eisessiglösung Perbromide liefern, die sich beim Eingiessen der erhaltenen Lösungen in Wasser als orangegelbe krystallinische Massen ausschieden. Chinaldin lieferte unter diesen Bedingungen kein festes Produkt; dagegen erhielt ich aus Benzylidenchinaldindibromid ein in prachtvollen orange-gelben Blättern krystallisierendes Perbromid.

Leider erlaubte es die mir zur Verfügung stehende Zeit nicht, diese Versuche quantitativ zu verfolgen.

B. Monobromchinophtalon.

Diese Verbindung wurde von A. Eibner und O. Lange dargestellt, indem sie eine Lösung von 1 Molekül Chinophtalon in viel Eisessig unter Kühlung mit 1 Molekül Brom versetzten und die erhaltene Flüssigkeit in viel Eiswasser gossen. Ich stellte das Monobromchinophtalon nur aus dem Perbromchinophtalon durch Erhitzen mit Wasser, oder durch Behandlung mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur dar.

1. Darstellung:

Man kocht das Perbromid mit Wasser bis zur Entfernung des Broms und unterstützt die Zersetzung durch Zerreiben der sich zusammenballenden Klümpchen mit dem Glasstabe. Das Perbromid schmilzt dabei zunächst scheinbar zu einem roten Öle, d. h. es löst sich in dem ausgeschiedenen Brom auf. In dem Masse, als dieses

entweicht, wird das Produkt heller und fest. Sobald das Brom weggekocht ist, hinterbleibt eine licht ockergelb gefärbte krümelige Masse. Sie wird auf einem Filter mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. (So lange noch Bromwasserstoff vorhanden ist, färbt sich das Produkt beim Trocknen rot unter Bildung des bromwasserstoffsauren Monobromides). Das trockene Pulver löst man dann in Chloroform und versetzt mit dem doppelten Volumen Alkohol, worauf das Monobromchinophtalon rasch in fast farblosen, sehr dünnen, sechseckige Blättchen bildenden, Krystallen ausfällt.

2. Darstellung:

Versetzt man das Perbromid mit Ammoniak, so färbt es sich rasch unter Stickstoffentwicklung hellgelb. Erwärmung ist zu vermeiden, da sich sonst teilweise Chinophtalon bildet. Nach dem Auswaschen verfährt man wie oben.

3. Darstellung:

Man reibt das Perbromid mit kaltem Alkohol in einer Reibschale zu einem feinen, gleichmässigen Brei an und lässt circa 1 Stunde stehen. Hierauf saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, bis dieser farblos abläuft, und erhält auf diese einfachste Art Monobromprodukt. Das Monobromchinophtalon ist in reinem Zustand fast farblos, bezw. sehr schwach gelb gefärbt; es schmilzt ohne Zersetzung bei 179—180° und ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich.

Die Brombestimmungen nach Carius ergaben:

I. 0,4745 gr. S gaben 0,25758 gr Ag Br.
II. 0,2314 gr S „ 0,1246 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Br$ 22,72 % Br.

	I.	II.
Gefunden:	23,09	22,91 % Br.

Verhalten des Monobromchinophtalons.

Durch 2—4stündiges Erhitzen im Dampfschranke wird es nicht verändert. Mit konz. Bromwasserstoffsäure bildet es, wie schon angeführt, ein rotes Salz. Bei längerem Kochen mit Alkohol wird es teilweise in Chinophtalon verwandelt. Rasch erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Stickstoffentwicklung und beim Erhitzen mit schwefliger Säure.

Beim Erwärmen mit Alkoholaten erhält man die roten Alkaliverbindungen des Chinophtalons. Über die Bildung von Monobromchinophtalon aus letzteren s. S. 48. Das bromwasserstoffsaure Salz des Monobromchinophtalons geht, wie erwähnt, beim Versetzen mit Brom rasch in das bromwasserstoffsaure Tribromchinophtalon über.

Das Monobromchinophtalon selbst bildet mit Brom in Chloroformlösung erst nach ca. 12stündigem Stehen ein Perbromid. Dieses stellt prachtvolle granatrote, glänzende Krystalle dar, welche an der Luft oberflächlich verwittern und dabei Brom abgeben. Die Verbindung zeigt alle angeführten Reaktionen der Perbromide.

Beim Behandeln mit Alkohol geht es in Monobromchinophtalon über. Dieses Perbromid ist jedoch nicht identisch mit dem aus Chinophtalon in Chloroform und Eisessiglösung erhaltenen Perbromid, denn es hat einen höheren Bromgehalt.

Analysen:

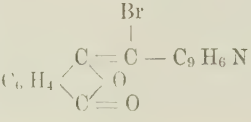
0,4270 gr S gaben 0,6414 gr AgBr.
0,3544 gr S „ 0,5370 gr AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2NBr_6$: 63,8 % Br.

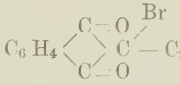
Gefunden: 63,8; 64,4 % Br.

Das Monobromchinophtalon hat also 5 Atome Brom aufgenommen. Die Verbindung scheint ein Acidperbromid zu sein, da sie beim Erhitzen auf 100° in ein rotes amorphes Pulver übergeht.

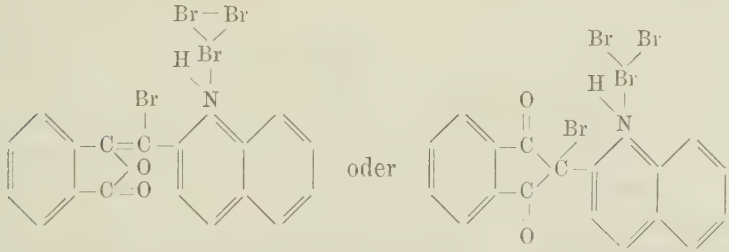
Über die Stellung des Broms im Monobromchinophtalon dürfte nach seinen Bildungsweisen und Eigenschaften ein Zweifel kaum bestehen. Da einerseits das Perbromid des Chinophtalons, aus welchem es entsteht, 1 Molekül Bromwasserstoff und 2 Bromatome im Stickstoff trägt, die leicht abgespalten werden, und andererseits Kernsubstitution bei der Bildung des Perbromides nicht auftritt, kann es das Brom nur an Stelle des Methinwasserstoffes tragen und hat daher, falls das Chinophtalon ein Phtalidderivat ist, die Zusammensetzung



und wenn es sich als Diketohydrindenderivat erweisen sollte, die Formel



Nachdem nun die Stellung des Broms im Monobromchinophtalon unzweifelhaft feststeht und das Tetrabromid aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Monobromchinophtalons mittels Brom entsteht, dürfte das vier Bromatome enthaltende Perbromid des Chinophtalons die Formel



besitzen und als tribromwasserstoffsaures Monobromchinophtalon zu bezeichnen sein.

Aus diesen Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Chinophtalon geht hervor, dass durch dieselben ein direkter Beweis für das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung im Chinophtalon nicht erbracht ist. Es wäre möglich, dass sie vorhanden, aber Brom gegenüber nicht additionsfähig ist.[50a])

[50a]) Vergleiche die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate Seite 49.

II. Teil.

Über Isochinophtalon.

Vor einiger Zeit fand A. Eibner[51]) beim Erhitzen von gleichen Molekülen Phtalsäureanhydrid und Chinaldin neben dem bei 234° schmelzenden Chinophtalon eine diesem isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 186°. Ich machte es mir zur Aufgabe, die Entstehungsbedingungen und Eigenschaften dieses Körpers genauer kennen zu lernen.

1. Darstellung des Isochinophtalons.

Erhitzt man ein Gemenge gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Chinaldin mit kleiner Flamme, so schmilzt es zunächst zu einer hellen, dann goldgelben Flüssigkeit. Gegen 150° beginnt dieselbe gelbrot zu werden. Bei dieser Temperatur hat bemerkbarer Wasseraustritt noch nicht stattgefunden. Die so erhaltene Schmelze krystallisiert nicht von selbt, wohl aber, wenn man beim Erkalten unter kräftigem Umrühren eine nicht zu grosse Menge Alkohol zusetzt. Wenn die Quantität desselben richtig gewählt ist, so erstarrt das Ganze rasch zu einem dicken Brei sehr feiner Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle einheitlich. Nach ganz kurzer Zeit verschwindet diese Krystallisation jedoch zum grössten Teile, und nach ca. ¼ Stunde befindet sich am Boden des Gefässes nurmehr eine verhältnismäsig geringe Menge von Krystallen, die in Farbe und Gestalt den ursprünglichen nicht

[51]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** (2311), [1901].

gleichen. Saugt man diese ab und wäscht mit kaltem Alkohol so lange, bis er farblos abläuft, so erhält man das Produkt als gelbes, sandiges Pulver, das je nach der Höhe des Erhitzens und der Grösse der Krystalle goldgelb bis orangerot gefärbt ist. Unter dem Mikroskop ist die Verbindung sehr leicht zu erkennen, da sie im Gegensatz zum Chinophtalon (siehe Tafel, Fig. 1) welches in langen, dünnen Nadeln krystallisiert, ausserordentlich charakteristische, scharf ausgebildete rhombentörmige Krystalle (siehe Tafel, Fig. 2) bildet. Da die Ausbeuten an diesem Körper nicht befriedigende waren, so wurde eine bessere Darstellungsart zu ermitteln gesucht. Zunächst wurde festgestellt, dass das Filtrat grosse Mengen unverändertes Chinaldin enthielt und nach Vertreiben des Alkohols und weiterem Erhitzen auf ca. 200° gewöhnliches Chinophtalon gab. Es wurde nun 1 Molekül Chinaldin und 1½ Moleküle Phtalsäureanhydrid bis 150° zusammen erhitzt, doch ergaben diese Versuche nicht viel bessere Ausbeute. Die relativ besten Resultate wurden dadurch erzielt, dass man die eben zusammengeschmolzene Reaktionsmasse mit grosser Flamme rasch auf nahezu 170° erhitzt und im Augenblick der erreichten Temperatur die Wärmequelle entzieht und einen raschen Temperatursturz, durch Ausgiessen der Schmelze in ein kaltes Gefäss, herbeiführt.

Aus je 10 gr Chinaldin und Phtalsäureanhydrid wurden nach den ersten beiden Methoden 2 bis 2,5 gr des neuen Körpers, also 10—12,5 % erhalten, während die zuletzt angeführte 3 gr, also 15 %, ergab. Geht man mit der Temperatur über 170°, so krystallisiert auf Zusatz von Alkohol nur sehr wenig dunkelorange gefärbtes Produkt. 170° ist also die oberste Temperaturgrenze, bis zu welcher man gehen darf.

Ich versuchte nun zunächst, das voluminöse, in Nadeln krystallisierende Produkt, welches auf Zusatz von Alkohol zur Schmelze zuerst ausfällt, und welches augenscheinlich verschieden ist von dem später sich bildenden Isochinophtalon, zu charakterisieren. Saugt man es sehr rasch ab und gibt es auf den Thonteller, auf diesem mit Petroläther waschend, so erhält man eine sehr hell strohgelbe, strahlige, aus langen Nadeln bestehende Masse, welche bei ca. 125° schmilzt. Ich hielt sie anfangs für das von A. Eibner und O. Lange erhaltene Additionsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin. Die qualitative Untersuchung ergab aber, dass dies

nicht der Fall ist. Erwärmt man nämlich dieses Produkt gelinde mit einer Sodalösung, so löst sich ein Teil desselben unter schwachem Brausen auf; der Rückstand ist hell goldgelb gefärbt und zeigt unter dem Mikroskop bei 186° schmelzende Rhomben. Versetzt man das farblose Filtrat mit verdünnter Salzsäure, so fällt nach kurzer Zeit ein farbloses, sandiges Pulver aus, das unter dem Mikroskop derbe kubische Krystalle bildet. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Sie enthalten keinen Stickstoff, wie das eine Probe des trockenen Pulvers beim Erhitzen mit Natronkalk zeigte, und schmelzen bei ca. 188° unter Gasentwicklung. Im Röhrchen schmelzen sie unter Wasserabgabe und sublimieren dann. Das Sublimat bildet die langen Nadeln des Phtalsäureanhydrids, denn dieses Produkt gibt mit Resorcin verschmolzen Fluorescein. Der in Soda lösliche Teil der ursprünglichen nadelförmigen Krystalle bestand also sehr wahrscheinlich aus Phtalsäureanhydrid. Durch die Soda ging es als phtalsaures Natron in Lösung. Aus dieser Lösung fällte Salzsäure Phtalsäurehydrat aus; das bei 125° schmelzende Produkt bestand also sehr wahrscheinlich aus einem isomorphen Gemenge von Phtalsäureanhydrid und dem bei 186° schmelzenden Isochinophtalon. Die später zu erwähnende Thatsache, dass letzteres dimorph ist und unter gewissen Bedingungen auch in Nadeln krystallisiert wie das Phtalsäureanhydrid, unterstützt diese Annahme.

Das auf diese Weise rein erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 186° ist besonders hell gefärbt, die Ausbeute wird auch durch diese Verarbeitung nicht erhöht.

Um nun die untere Temperaturgrenze der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin zu ermitteln, wurden ferner gleiche Moleküle beider auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach 1 Stunde war die Masse zum grössten Teile geschmolzen und hellgelb. Nach $1^1/_2$ Stunden begann sie sich zu röten und nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden hatte sie dieselbe rote Farbe angenommen, wie bei raschem Erhitzen auf 150°. Die Verarbeitung der so erhaltenen Schmelze ergab, dass auch hier der bei 186° schmelzende Körper, und zwar in einer Ausbeute von fast 4 gr, also bis zu 20 % der angewendeten Materialien, entstanden war. Bessere Ausbeuten zu erzielen gelang mir nicht.

Immerhin war es interessant, durch diese Versuche zu konstatieren, dass zwischen Phtalsäureanhydrid und Chinaldin schon bei 100° Reaktion stattfindet und zwar unter Wasseraustritt. Die neue Verbindung ist sehr leicht zu reinigen. Man löst sie in Chloroform bei gelinder Wärme auf, setzt Alkohol zu und lässt auskrystallisieren. Nach kurzer Zeit erhält man prachtvoll glänzende goldgelbe Rhomben, die genau bei 186° ohne Zersetzung schmelzen. Will man den Körper rasch erhalten, so fällt man ihn aus Chloroformlösung durch Zugabe von viel Alkohol, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich ist.

Analysen:

I. 0,3078 gr S gaben 0,1161 gr H_2O und 0,8925 gr CO_2
II. 0,3225 gr S „ 0,1242 gr H_2O „ 0,9338 gr CO_2
III. 0,20775 gr S „ 10,2 ccm N bei 20° und 714 mm Druck
IV. 0,1800 gr S „ 9,2 ccm N „ 23° „ 714 mm „
V. 0,2293 gr S „ 11,1 ccm N „ 18° „ 709 mm „

		C	H	N
Berechnet:		79,12 %	4,02 %	5,12 %
Gefunden:	I.	79,07 %	4,19 %	— %
	II.	78,97 %	4,26 %	— %
	III.	—	—	5,29 %
	IV.	—	—	5,43 %
	V.	—	—	5,45 %

Aus den Analysen des bei 186° schmelzenden Körpers geht hervor, dass derselbe ein Isomeres des bei 234 bezw. 238° schmelzenden Chinophtalons ist. Ich werde ihn daher zunächst Isochinophtalon nennen.

2. Eigenschaften und Reaktionen.

Das Isochinophtalon ist dimorph. Es krystallisiert aus Alkohol in den schon erwähnten Rhomben, die dem monoklinen System angehören. Aus konzentrierten Lösungen in Chloroform und Benzol erhält man es dagegen in langen, verfilzten, schwefelgelben Nadeln. Diese schmelzen, wahrscheinlich unter Übergang in die andere Modifikation, ebenfalls bei 186°.

Diesen Übergang beobachtet man gut bei den aus Benzol erhaltenen Nadeln. Eine mässig konzentrierte Lösung setzt zunächst

eine dicke aus verfilzten Nadeln bestehende Masse ab; über Nacht ist diese grösstenteils verschwunden und am Boden des Gefässes befinden sich wohlausgebildete, grosse, orangefarbige Rhomben. Die in Nadeln krystallisierende Modifikation ist natürlich identisch mit der in Rhomben krystallisierenden. Löst man letztere in Benzol, so erhält man beim Verdunsten die Nadeln, welche langsam wieder in Rhomben übergehen. Die Rhomben stellen also die stabile, die Nadeln die labile Modifikation dar.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Isochinophtalon mit roter Farbe. Die Lösung ist jedoch nicht so dunkel wie jene des Chinophtalons in konz. Schwefelsäure. Giesst man in Wasser, so fällt ein hellfleischfarbiger Niederschlag aus; derselbe behält diese Farbe, auch wenn man ihn bis zum Ende der Schwefelsäurereaktion auswäscht, bei. Befeuchtet man ihn aber dann auf dem Filter mit Ammoniak, so wird er sofort hellgelb und das Filtrat gibt sodann starke Reaktion auf Schwefelsäure. Löst man den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Chloroform und versetzt mit Alkohol, so krystallisieren rasch die bei 186° schmelzenden Rhomben des unveränderten Isochinophtalons heraus. Dasselbe geht also beim Auflösen in konz. Schwefelsäure nur in ein Salz über, welches gegen Wasser beständiger ist als das anologe des Chinophtalons, bleibt aber sonst unverändert. Wie ein weiterer Versuch zeigte, bleibt es sogar bei 1stündigem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unverändert. Konz. Salzsäure löst das Isochinophtalon im Gegensatze zum Chinophtalon nicht, doch findet Salzbildung unter Veränderung der Krystallform statt. Das Salz ist heller gefärbt als das Isochinophtalon selbst; wäscht man es mit Wasser bis zum Ende der sauren Reaktion, so zieht Ammoniak noch eine beträchtliche Menge Salzsäure heraus. Das salzsaure Salz verhält sich also analog dem Sulfat und das Isochinophtalon ist demnach basischer als das Chinophtalon. Durch Einschliessen mit konz. Salzsäure bei ca. 200° wird das Isochinophtalon ebenso wie das Chinophtalon in Phtalsäure und Chinaldin gespalten.

Übergänge des Isochinophtalons in Chinophtalon.

1. Erhitzte man Isochinophtalon längere Zeit über den Schmelzpunkt des Chinophtalons, also auf 240—245°, so trat Umwandlung

in Chinophtalon unter gleichzeitiger Zersetzung des Isochinophtalons ein. Man erhielt nämlich ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid. Nach 4stündigem Erhitzen wurde der erkaltete Rückstand nach dem Entfernen des Phtalsäureanhydrids in wenig warmem Eisessig gelöst und die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzt. Man erhielt sehr rasch eine reichliche Krystallisation, die aus gelben Nadeln bestand und bei 234° schmolz. Es war also Chinophtalon entstanden. Die Ausbeute betrug $^2/_3$ des angewendeten Isochinophtalons.

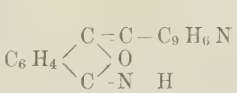
2. A. Eibner hatte ohne Erfolg das Chinophtalon mit Benzaldehyd in Reaktion zu bringen versucht, in der Annahme, dass das Wasserstoffatom der Methingruppe mit dem Aldehydsauerstoff reagiere. Derselbe Versuch ergab beim Isochinophtalon, dass es bei 3stündigem Kochen mit Benzaldehyd vollständig in Chinophtalon verwandelt war. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit wenig Chloroform verdünnt, filtriert und dann mit Alkohol versetzt, worauf rasch das Chinophtalon ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol schmolz es bei 238°.

Diese Versuche ergaben das Resultat, dass das Isochinophtalon das labile der beiden Isomeren ist, aber auch, dass der Übergang in Chinophtalon nicht ganz leicht erfolgt.

Man durfte daher wohl kaum an Stereomerie zwischen beiden Verbindungen denken. Dass diese Isomerie viel mehr Strukturisomerie ist, beweisen folgende Versuche.

1. Isochinophtalon und Ammoniak.

Nach A. Eibner und O. Lange reagiert Chinophtalon mit alkoholischem Ammoniak[52]) nur träge und zwar erst nach 40stündigem Erhitzen im Druckrohr bei 200° unter Bildung von α-Chinophtalin, für welches die Formel



aufgestellt wurde.

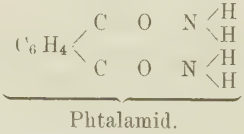
[52]) Vergl. D. R.-P. Nr. 27785 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning vom 30. November 1883. Zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinophtalon etc.

Im Gegensatz hiezu reagiert Isochinophtalon mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak verhältnismässig leicht. Schon beim Zusammenbringen zeigt das orangegelbe Krystallpulver eine sehr starke Aufhellung. Nach halbstündigem Erhitzen im Druckrohr auf 100° war die Substanz in ein weisses Krystallpulver verwandelt, das aus Alkohol umkrystallisiert, bei ca. 200° (statt wie Phtalimid bei 233°) schmolz und einen Stickstoffgehalt zwischen 10 und 15% ergab. Da nun dieses Produkt unter dem Mikroskop Rhomben neben Nadeln aufwies und bei einem Sublimationsversuch starker Ammoniakgeruch auftrat, so war mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass es aus einem Gemenge von Phtalimid und Phtalamid bestehe. Da nun nach Aschan[53]) das Phtalimid durch Stehen mit konz. Ammoniak in das Amid übergeführt werden kann, wurde obiges Produkt fein gepulvert und 24 Stunden über alkoholischem Ammoniak belassen, dann abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und zur Analyse gebracht. Es schmolz bei 220°.

0,0945 gr S gaben 14,6 ccm N bei 19° und 712 mm Druck
0,2149 gr S „ 32,2 ccm N „ 20° „ 722 mm „
0,1966 gr S „ 30,1 ccm N „ 18° „ 725 mm „

Berechnet für $C_8 H_8 O_2 N_2$ — 17,07% N
Gefunden: 16,77; 16,4; 16,98 % N.

Der der Analyse unterworfene Körper war deshalb



Phtalamid.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Isochinophtalon konnte in folgender Art vor sich gehen:

$$C_6 H_4 C_2 O_2 C H C_9 H_6 N + 2 NH_3 = C_6 H_4 (CO)_2 (NH_2)_2 + CH_3 C_9 H_6 N$$

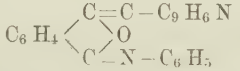
War dies der Fall, so musste sich neben Phtalamid auch Chinaldin nachweisen lassen. Die vom Phtalamid abgegossene Flüssigkeit roch nach Vertreibung des Ammoniaks und Alkohols auf dem Wasserbade sehr stark nach Chinaldin. Durch alkoholische Pikrinsäure

[53]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **19**, 1399 [1886]. Vergl. auch Bülow Ann. d. Chem. **236**, 188.

wurde ein sehr starker Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Chinaldinpikrat vom Schmelzpunkt 192° gab.

2. Isochinophtalon und Anilin.

Bekanntlich reagiert nach A. Eibner u. O. Lange Chinophtalon mit Anilin ohne Kondensationsmittel nicht, setzt man aber Aluminiumchlorid zu, so erhält man das Anilchinophtalon, für welches die Formel



aufgestellt wurde.

Ganz anders verhält sich Isochinophtalon; kocht man 1 gr desselben nur ca. 15 Minuten mit Anilin, so hat schon Spaltung stattgefunden. Am besten kocht man 2mal mit einem kleinen Überschuss von Anilin bis auf ein kleines Volumen ein, lässt dann erkalten und setzt zu der gelbgefärbten, anscheinend unveränderten Flüssigkeit viel Alkohol. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe erhält man eine aus Blättchen bestehende sehr reichliche Krystallisation. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Anilin erhält man farblose, glänzende bei 206° schmelzende Blättchen, die sich als Phtalanil erwiesen.

Analyse:

0,2321 gr S gaben 13,1 ccm N bei 19° und 728 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$ — 6,57 % N

Gefunden: 6,21 % N.

Die vereinigten Filtrate befreite ich durch Abdampfen von Alkohol, löste in verd. Salzsäure und filtrierte von ungelösten gelben Flocken. Jetzt wurde zur Entfernung des Anilins mit Nitrit versetzt und zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit filtriert, Alkali zugefügt und die ausgeschiedene nach Chinaldin riechende Base mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung gab mit alkoholischer Pikrinsäure einen Niederschlag; es war also ein Pikrat entstanden. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich es in schönen hellgelben, bei 192° schmelzenden Nadeln. Es war also Chinaldinpikrat entstanden. Die Behandlung des Isochinophtalons mit Anilin führte folglich zur Spaltung desselben unter Bildung von Phtalanil und Chinaldin.

Es war von Interesse, zu ermitteln, ob bei dieser Reaktion Wasser abgespalten wurde oder nicht. Durch mehrmalige Destillation über Pottasche von Wasser völlig befreites Anilin wurde mit bei 120° getrocknetem Isochinophtalon in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen erhitzt. Es trat kein Wasser auf und war die Reaktion nach ¼stündigem Kochen beendet; sie dürfte deshalb im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4C_2O_2CHC_9H_6N + C_6H_5NH_2 = C_6H_4(CO)_2NC_6H_5 + CH_3C_9H_6N.$$

3. Isochinophtalon und Phenylhydrazin.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Molekül Isochinophtalon und etwas mehr als 1 Molekül Phenylhydrazin vorsichtig auf freier Flamme, so löst sich ersteres allmählich auf und bald darauf beginnt ein heftiges Sieden, welches nach Entfernen der Flamme noch andauert. Auf diese Art ist die Reaktion nach einigen Minuten beendet und nachdem die dunkelrote Schmelze erkaltet ist, schüttelt man sie mit Petroläther zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins und des gebildeten Chinaldins. Nach dem Abgiessen dieser Lösung wird der Rückstand beim Anreiben mit etwas Alkohol in kurzer Zeit fest. Durch Absaugen und Decken mit Alkohol erhält man eine fast weisse Masse. Löst man diese in heissem Aceton und versetzt nach dem Filtrieren mit ca. dem 3fachen Volumen Äther, so krystallisieren nach einiger Zeit kleine farblose Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 178—179° aus. Das Produkt ist stickstoffhaltig und liefert mit Resorcin verschmolzen eine braungelbe Schmelze, die sich in Alkali mit prachtvoll grüner Fluorescenz löst. Es enthält daher noch den Phtalsäure- oder Phtalimidrest. Kocht man mit Natronlauge, so bemerkt man alsbald Phenylhydrazingeruch; die erhaltene Lösung reduziert sodann Fehlingsche Lösung. Die Verbindung enthält daher auch den Phenylhydrazinrest und es war hiernach sehr wahrscheinlich, dass Phtalylphenylhydrazin oder Anilinophtalimid vorlag. Diese Verbindung ist schon von Pellizzari[54]), dann von Just[55]), sowie

[54]) Gazz. chim. ital. **16**, 203.

[55]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1200 [1886].

von Hötte[56]) dargestellt, und wird als in farblosen bei 178—179° bezw. 180—181° schmelzenden aus Alkohol krystallisierenden Nadeln beschrieben.

Die Analyse zeigte, dass das erhaltene Produkt in der That Anilinophtalimid war.

0,1342 gr S gaben 15,5 ccm N bei 19,3° und 715° mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$ 11,76 % N

Gefunden: 11,62 % N.

Die Petrolätherauszüge gaben, nach dem Verdunsten mit Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, einen dicken Niederschlag von Chinaldinpikrat. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurde dasselbe in schönen gelben Nadeln mit violettem Reflex erhalten, die bei 192° schmolzen, also reines Chinaldinpikrat waren. Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Isochinophtalon findet also sehr wahrscheinlich in folgender Weise statt:

$$C_6H_4(CO)_2CHC_9H_6N + C_6H_5N(H)-NH_2 =$$

$$= C_6H_4(CO)_2NH_2C_6H_5 + CH_3C_9H_6N.$$

4. Isochinophtalon und Hydroxylamin.

Vom Chinophtalon konnten s. Z. Eibner und Lange kein Hydroxylaminderivat erhalten. Es war nun wichtig, zu untersuchen, ob das Isochinophtalon mit Hydroxylamin reagieren würde. Dies ist allerdings der Fall. Kocht man es mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und einem geringen Überschusse von Natriumhydroxyd ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man einen gelbroten flockigen Niederschlag, der gering ist in Bezug auf die entstandene farblose Lösung. Diese Lösung riecht stark nach Chinaldin und konnte daraus eine grosse Menge Pikrat erhalten werden. Der rote Niederschlag löst sich zum grössten Teil in siedendem Chloroform und auf Zusatz von Alkohol fallen sehr feine Nadeln von der Farbe des Chromsäureanhydrids aus. Dieselben sind bei 250° noch nicht geschmolzen, sublimieren zum Teil unzersetzt und geben, mit Natronkalk erhitzt, starken

[56]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 268.

Ammoniak- und Chinaldingeruch; Lacmuspapier wird von den Dämpfen gebläut. Es lag also hier vielleicht ein Oxim des Isochinophtalons vor. Die geringe Ausbeute verhinderte die genauere Untersuchung dieses Körpers, doch geht aus der Bildung grosser Mengen von Chinaldin bei dieser Reaktion hervor, dass die Spaltung des Isochinophtalons auch hier im Wesentlichen, analog wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen erfolgte.

5. Isochinophtalon und Brom in Chloroformlösung.

Versetzt man die Lösung von 1 gr Isochinophtalon in Chloroform langsam mit 1 gr Brom in Chloroform, so wird die orangegelbe Lösung anfangs schwefelgelb, bei weiterem Zusatz von Brom aber gelbrot; es entsteht sodann ein orangeroter, anscheinend amorpher Niederschlag, von dem filtriert wurde. Der Rest des Broms konnte sodann, ohne dass ein Niederschlag ausfiel, zugegeben werden. Nach einigen Minuten begann Krystallisation, die durch Reiben mit dem Glasstabe unterstützt wurde. Nach ½ stündigem Stehen wurde abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und der Niederschlag auf den Thonteller gebracht. Unter dem Mikroskop bildet er feine lange Nadeln ähnlich dem Chinophtalon. Die Krystallform dieses Bromproduktes ist also ganz verschieden von jener des orangegelben Bromchinophtalons. Im trockenen Zustand ist das Bromprodukt des Isochinophtalons eine seidenglänzende, lachsfarbene, deutlich krystallinische Masse. Es wird gegen 200° dunkel und ist bei 200° anscheinend noch nicht geschmolzen. Es verhält sich total verschieden vom Bromprodukt des Chinophtalons. Man kann es mit Wasser kochen, ohne dass es die Farbe ändert, sogar beim Kochen mit Alkohol bleibt es rot. Es ist also jedenfalls kein Perbromid wie jenes. Mit Ammoniak wird es sofort weiss und bei längerer Berührung unter langsamer Stickstoffentwicklung gelb. Die Umwandlung, welche hiebei erfolgt, scheint auch mit Sodalösung jedoch etwas langsamer vor sich zu gehen. Versetzt man das Bromprodukt bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung, so wird es oberflächlich weiss; die Einwirkung ist besser, aber auch noch nicht vollständig, wenn man den Niederschlag mit dem Glasstab verreibt. Beim Erwärmen wird die ganze Masse rasch weiss und bleibt so, wenn ein Sodaüberschuss vorhanden. Dieser weisse Körper löst

sich nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser leicht in Chloroform mit gelblicher Farbe auf; setzt man etwas Alkohol zu, erwärmt kurz und lässt stehen, so setzt die nun gelbe Lösung bald glitzernde, halogenfreie Rhomben vom Schmelzpunkt 186° ab. Das Bromprodukt ist also durch die Soda in Isochinophtalon zurückverwandelt worden. Ob das weisse Produkt ein Zwischenprodukt und wie dasselbe zusammengesetzt ist, konnte wegen Materialmangels nicht untersucht werden. Kocht man das Bromprodukt nur kurze Zeit mit Anilin, so erhält man leicht Phtalanil vom Schmelzpunkt 207°.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Dass bei der Bildung des Bromproduktes eine Umwandlung von Isochinopthalon in Chinophtalon nicht stattgefunden hat.

2. Dass das Brom nicht in einen Kern getreten ist.

3. Dass die Bromatome hier andere Bindungsfestigkeit aufweisen als jene im orangegelben Chinophtalonbromid.

Die Analyse zeigte auch, dass die Bromgehalte beider Bromide wesentlich verschieden sind:

I. 0,2228 gr S gaben 0,1974 gr AgBr.
II. 0,2220 gr S „ 0,1920 gr AgBr.
Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2Br_2$ 37,1 % Br.

	I.	II.
Gefunden:	37,7	36,8 % Br.

Die Analysen weisen also darauf hin, dass dieses Bromprodukt nur 2 Bromatome enthält; es kann also schon aus diesem Grunde kein Perbromid sein. Die Stellung der Bromatome wäre noch zu ermitteln.

Durch die Entdeckung des Isochinophtalons ist bewiesen, dass die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin in zweierlei Weise vor sich geht. Bei niederer Temperatur entsteht Isochinophtalon F.P. 186°, bei höherer das lange bekannte Chinophtalon F.P. 238°. Ersteres geht beim langsamen Erhitzen auf ca. 240° in letzteres über.

III. Teil.

Über die gefärbten Alkaliverbindungen des Chinophtalons und Isochinophtalons.

A. Natrium- und Kaliumverbindungen des Chinophtalons.

Nach Traub[57]) bleibt Chinophtalon beim Kochen mit Alkali unverändert. G. Schultz[57a]) dagegen erwähnt zuerst, dass dasselbe sich in Alkohollösung gegen Alkalien wie eine schwache Säure verhält und mit denselben unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze liefert. Später machte Bamberger[58]) darauf aufmerksam, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Phtalone ist, mit Alkalien unter Bildung gefärbter Verbindungen zu reagieren. Nach A. Eibner und O. Lange verändert sich das trockene Chinophtalon zwar kaum beim Zusammenreiben mit kalter Natronlauge und wird auch bei längerem Erhitzen mit derselben nur unvollständig in die Natriumverbindung verwandelt. Bei Gegenwart von Alkohol dagegen erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine feurig rote, anscheinend homogene Masse. Die Herstellung derselben geschah anfangs in der Weise, dass der Farbstoff mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von Natriumalkoholat erwärmt wurde, bis die entstandene rote

[57]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 298 [1883].
[57a]) G. Schultz, Chemie d. Steinkohlentheers, 2. Aufl. II., S. 574.
[58]) Ann. d. Chemie **273**, 315 [1893].

Verbindung unter dem Mikroskop vollkommen homogen erschien. Die Analysen des mit absolutem Alkohol gewaschenen und im Vacuum getrockneten Salzes ergaben zwischen 7,6 und und 9,7 % variierende Werte für Natrium. Als Ursache dieser Differenzen erschien vor allem der Umstand, dass das auf diese Weise dargestellte Produkt nicht krystallinisch und das völlige Auswaschen des Alkalis sehr schwierig war. Nach längeren Versuchen wurde folgende Darstellungsart, welche das Salz in schön krystallisierter Form lieferte, ermittelt:

1. Natriumverbindung des Chinophtalons.

Zu einer Lösung von 1 Molekül Chinophtalon in absolutem Alkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine frisch bereitete Lösung von 1 Molekül Natriumalkoholat in absolutem Alkohol gegeben. Die Konzentration ist so zu wählen, dass eine Ausscheidung momentan nicht erfolgt. Die gelbrot gewordene Flüssigkeit scheidet alsbald ein dunkelziegelrotes Krystallpulver ab. Unter dem Mikroskop erscheint dieses Salz in ausserordentlich charakteristisch ausgebildeten Doppelbüscheln von sehr feinen Nadeln (Siehe Tafel, Fig. 3). Durch Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen auf dem Thonteller im Vacuum wurde es zur Analyse vorbereitet und stellt so ein orangerotes Pulver dar.

0,4678 gr S gaben 0,1121 gr Na_2SO_4
0,7490 gr S „ 0,1787 gr Na_2SO_4
0,3790 gr S „ 0,0936 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3NNa$ = 7,79 % Na.
Gefunden: 7,76; 7,83; 7,99 % Na.

Diese Analysen stimmen in befriedigender Weise auf ein Chinophtalon, welches an Stelle von Wasserstoff ein Atom Natrium trägt. Das einfache durch Öffnung des Lactonringes entstanden gedachte Salz würde 7,34 % Na enthalten.

2. Kaliumverbindung des Chinophtalons.

Die Herstellung dieses Körpers geschieht analog der des Natriumchinophtalons durch Zusammenbringen je eines Moleküles Chinophtalon und Kaliumalkoholat in absoluter Alkohollösung. Die

hiebei entstehende gelbrote Flüssigkeit scheidet nach kurzer Zeit ein Krystallpulver ab, das zum Unterschied von dem Natriumsalz hellorange gefärbt ist. Unter dem Mikroskop stellte es haarfeine, federförmig angeordnete Nadeln dar (S. Tafel. Fig. 5). Nach dem Auswaschen und Trocknen zur Analyse gebracht, ergaben

0,4722 gr S 0,1292 gr Ka_2SO_4

Ber.: 12,54% Ka. Gef.: 12,26% Ka.

Dieses Salz hat also analoge Zusammensetzung wie das Natriumchinophtalon.

Die Analysen dieser Alkalisalze weisen darauf hin, dass in denselben die Salzbildung ohne Öffnung des Lactonringes stattgefunden hat.

Die Öffnung des Laktonringes des Phtalilrestes wird bekanntlich von Bernthsen beim Übergang der Fluoresceïne, Eosine und Rhodamine in ihren Alkalisalzen angenommen. Die so entstandenen Salze sind jedoch in Wasser löslich, während diejenigen des Chinophtalons bei Gegenwart derselben nicht bestehen können. Schüttelt man nämlich die trockenen Salze nur kurze Zeit mit Wasser, so werden sie gelb und gehen in Chinophtalon über. Das Wasser reagiert sodann alkalisch. . Diese Rückverwandlung der Alkaliverbindungen des Chinophtalons erfolgt sogar schon beim Waschen mit 96% Alkohol. Da ferner diese Alkalichinophtalone gefärbt sind und zwar noch tiefer gefärbt sind als die Muttersubstanz, so ist anzunehmen, dass auch sie einen Ring enthalten wie diese. Andererseits wäre wohl nicht ersichtlich, weshalb die Salze, wenn sie die offene Formel besässen, gefärbt sein sollten.

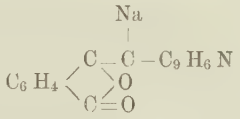
Das Chinophtalon steht übrigens in Bezug auf die Beständigkeit gegen Alkali nicht vereinzelt da. Bekanntlich besitzt das Dimethylanilinphtaleïn von O. Fischer[59]) eine so grosse Beständigkeit, dass es ½ Stunde über der freien Flamme mit dem 5fachen Gewichte Kali geschmolzen werden musste, bis Dimethylanilin und Phtalsäure auftraten. Ferner geht nach Gabriel[60]) das Benzalphtalid durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien erst allmählich in Lösung und in o-Desoxybenzoincarbonsäure über.

---

[59]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **12**, 1691 [1879].

[60]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, **1018** [1878].

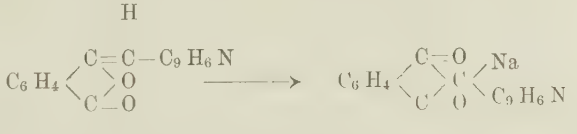
Wie A. Eibner und O. Lange fanden, bildet sich aus Chinophtalon auch beim Schmelzen mit Kali zuerst das rote Salz und dieses zersetzt sich erst bei höherer Temperatur unter Bildung von phtalsaurem Kali und Chinaldin. Nach diesem Verhalten könnte man der Natriumverbindung des Chinophtalons die Formel



zuschreiben.

Die Beobachtung jedoch, dass diese Alkaliverbindungen sich am leichtesten und schönsten bei Ausschluss von Wasser und Anwendung von Alkoholaten bilden, schien anfangs eine andere Auffassung ihrer Konstitution zuzulassen. Bekanntlich verwandelt sich nach Nathanson[61]) das farblose Benzalphtalid durch Zugabe von Alkoholat momentan in die rote Natriumverbindung des β-Phenyl-α-γ-diketohydrindens oder Phenylindandions

Es lag daher zunächst nahe, anzunehmen, dass auch das hellgelbe Chinophtalon als Phtalidderivat durch Methylalkoholat in die Natriumverbindung des entsprechenden Indandionderivates übergehen werde. Der Umstand, dass diese rot gefärbt ist, spräche für diese Auffassung. Die Entstehung der Alkaliverbindungen des Chinophtalons aus diesem liesse sich demnach so darstellen:



Daher könnten sie als Alkaliverbindungen des Chinoylindandions bezeichnet werden. Nun werden aber nach Gabriel aus den Alkaliverbindungen des β-Phenylindandions durch verd.

[61]) Ber. d. deutsch. chem. Ges **26**, 2576 [1893]. Vergl. Gabriel und Naumann. Ber. **26**, 951 [1893].

Säuren dieses selbst und nicht etwa das Benzalphtalid regeneriert, d. h. die Indandione sind die beständigen Umwandlungsprodukte der Phtalide. Wenn nun das Chinophtalon ein Phtalidderivat wäre, so müsste seine mit Alkoholaten erhaltene Natriumverbindung bei Behandlung mit Säuren und Wasser ein isomeres symmetrisches Chinophtalon liefern. Wie erwähnt, erhält man aber hiebei dasselbe Chinophtalon von dem man ausging. Es erscheint daher der Schluss nicht zu gewagt, dass das Chinophtalon kein Phtalid-, sondern ein Indandionderivat ist. Dieser Schluss wird durch das folgende Verhalten des Isochinophtalons gestützt.

B. Natrium- und Kaliumverbindungen des Isochinophtalons.

1. Natriumverbindung des Isochinophtalons.

Die Darstellung des Natriumisochinophtalons geschah ebenso wie beim Natrium und Kaliumchinophtalon nur noch in stärkerer Verdünnung mit absolutem Alkohol, wobei bemerkt sein mag, dass die Reaktionslösung nach Zugabe des Natriummethylalkoholates dunkler gefärbt erscheint als bei gleichen Versuchsbedingungen, bei denen Chinophtalon als Ausgangsprodukt figurierte. Der nach einiger Zeit auftretende krystallinische Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit absolutem Alkohol ausgewaschen und auf dem Thonteller im Vacuum getrocknet. Dieses Produkt nun hatte dieselbe Farbe wie die entsprechende Natriumverbindung des Chinophtalons. Auch das Aussehen der Krystalle bei der makroskopischen Untersuchung erinnerte ganz an dasjenige dieses Salzes. Die mikroskopische Untersuchung zeigte sodann, dass beide Verbindungen identisch sind. Auch das Isochinophtalonnatrium bildet dieselben charakteristischen Doppelbüschel von Nadeln wie das Chinophtalonnatrium. (Siehe Tafel, Fig. 4.) Die Analysen des ersteren sind eine weitere Bestätigung dafür, dass die Natriumverbindungen des Chinophtalons und Isochinophtalons identisch sind.

Analysen: 0,2031 gr S geben 0,0497 gr Na_2SO_4

0,1948 gr S „ 0,0478 gr Na_2SO_4

Berechnet: 7,797 % Na.

Gefunden: 7,94; 7,96 % Na.

2. Kaliumverbindung des Isochinophtalons.

Die Darstellung der Kaliumverbindung des Isochinophtalons wurde in gleicher Weise wie die des Natriumsalzes bethätigt. Das Auftreten des Niederschlages nach Zugabe des Alkoholates verzögerte sich jedoch im Verhältnis zu dem der Natriumverbindung nicht unwesentlich, wie auch die Reaktion des Chinophtalons mit Kaliumalkoholat eine bedeutend trägere war, da der Niederschlag im Überschuss des Füllungsmittels nicht ganz unlöslich zu sein scheint. Das ausfallende hellorangefarbige Krystallpulver stellte unter dem Mikroskop die gleichen federförmig angeordneten Nadeln dar (S. Tafel, Fig. 6), wie sie beim Chinophtalonkalium beobachtet wurden.

Durch Auswaschen und Trocknen zur Analyse gebracht, ergaben

0,3278 gr Substanz — 0,1437 gr Ka_2SO_4

Berechnet: 12,54 % Ka. Gefunden: 12,66 % Ka.

Hiedurch wurde auch die Gleichheit der Kaliumsalze des Chinophtalons und Isochinophtalons bestätigt.

Bewiesen wurde die Identität der Verbindungen dadurch, dass, wie ich fand, auch die Natrium- und Kaliumverbindungen des Isochinophtalons durch Behandlung mit Wasser oder verd. Säuren in das bekannte Chinophtalon übergehen.[62])

Diese Versuche ergaben also folgende Resultate:

A. Chinophtalon bildet mit Alkoholaten labile Alkaliverbindungen, aus denen durch Wasser und verd. Säuren das Chinophtalon regeneriert wird.

---

[62]) Das aus den Alkaliverbindungen isolierte Chinophtalon schmilzt nicht bei 234°, sondern bei 238—240°. Es ist das reinste bisher dargestellte Chinophtalon, so dass wahrscheinlich der niedrige Schmelzpunkt des bisher bekannten Chinophtalons auf eine Verunreinigung mit Isochinophtalon zurückzuführen ist. Übrigens fand schon G. Schultz den Schmelzpunkt des Chinophtalons zu 237°. G. Schulz. Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl. 1902. S. 349.

B. Isochinophtalon bildet mit Alkoholaten Alkaliverbindungen, welche mit jenen des Chinophtalons identisch sind; denn diese liefern mit Wasser und verd. Säuren Chinophtalon. Hieraus folgt:

1. Das Chinophtalon wird beim Behandeln mit Alkalien in seiner Struktur nicht geändert.

2. Das Isochinophtalon dagegen wird durch Alkoholate in Derivate des bekannten Chinophtalons verwandelt.

Es wirkten also die Alkoholate nur auf Isochinophtalon im Sinne der Gabrielschen Umlagerung, d. h. es besteht höchste Wahrscheinlichkeit, dass das bekannte Chinophtalon von Jacobsen und Reimer symmetrisch, das neugefundene Isochinophtalon asymmetrisch konstituiert ist.

Anhang.

Monobromchinophtalon aus Natriumchinophtalon.

Suspendiert man fein gepulvertes Natriumsalz in Chloroform und gibt tropfenweise eine Auflösung von 1 Brom in Chloroform hinzu, so bemerkt man anfangs das Verschwinden des Broms und eine Verminderung des roten Niederschlages, der einem aus Bromnatrium bestehenden Platz macht. Das Chloroform färbt sich bald braun, wird jedoch am Ende der Reaktion plötzlich farblos. Filtriert man nun und setzt zum Filtrate Petroläther, so beginnt sehr bald eine reichliche Krystallisation fast farbloser Blättchen, die bei 179° schmelzen und aus Monobromchinophtalon bestehen.

0,4311 gr S geben 0,2305 gr AgBr.

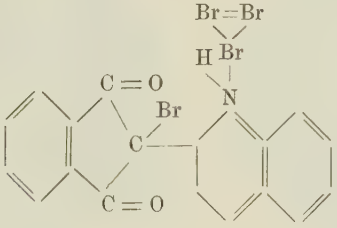
Ber: 22,72% Br.

Gef: 22,88% Br.

Da das Monobromchinophtalon aber ein Derivat des Chinophtalonnatrium ist, welches höchst wahrscheinlich symmetrisch konstituiert ist, so kommt ihm von den auf S. 29 angeführten Formeln am wahrscheinlichsten die symmetrische zu.

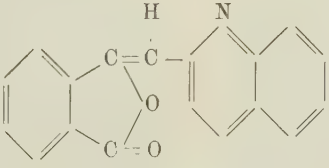
Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

1. Das Chinophtalon bildet in Chloroform gelöst dasselbe Bromprodukt wie in Eisessiglösung. Dasselbe ist ein Acidperbromid und zugleich Bromsubstitutionsprodukt von der Zusammensetzung:



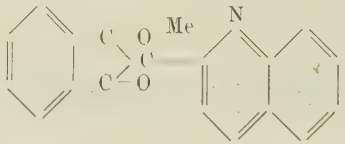
2. Das aus Monobromchinophtalon erhaltene Perbromid ist nicht identisch mit ersterem.

3. Aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin erhält man zwischen 100 und 160° ein dem Chinophtalon isomeres Anhydroprodukt, das Isochinophtalon, dem sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung



zukommt.

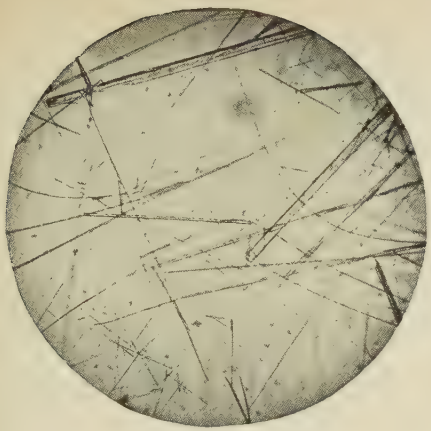
4. Die durch Einwirkung von Alkoholaten auf Chinophtalon und Isochinophtalon erhaltenen Alkaliverbindungen sind identisch und Derivate des Diketohydrindens von der Form



welche bei Einwirkung von Wasser und auch Alkohol oder Säuren in das symmetrische Chinophtalon zurückverwandelt werden.

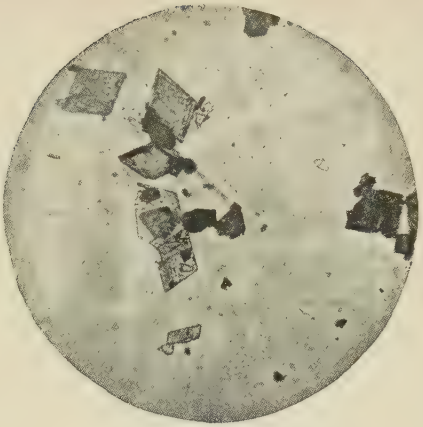
Weitere Beweise für die symmetrische Konstitution des Chinophtalons und die asymmetrische des Isochinophtalons beizubringen, erlaubte die mir zur Verfügung stehende Zeit nicht mehr.

Fig. 1.



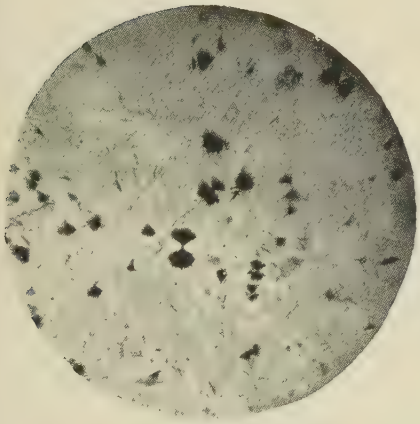
Chinophtalon.

Fig. 2.



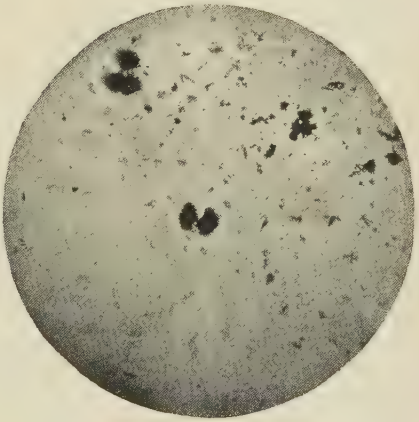
Isochinophtalon.

Fig 3.



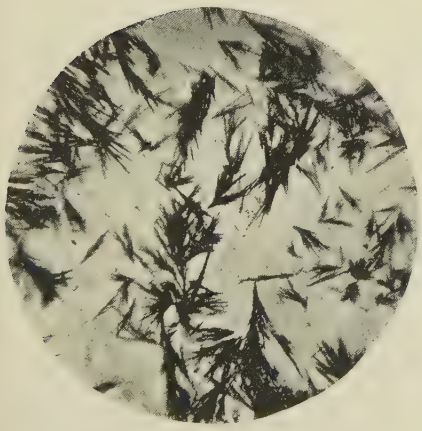
Chinophtalonnatrium.

Fig. 4.



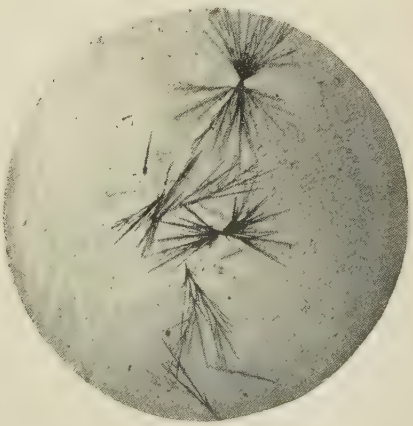
Isochinophtalonnatrium.

Fig. 5.



Chinophtalonkalium.

Fig. 6.



Isochinophtalonkalium.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. A. Eibner für das grosse Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Für die gütige Überlassung der mikrophotographischen Apparate durch das Direktorium des städt. Krankenhauses Nürnberg und für die freundliche Hilfe des Herrn Dr. med. Elliesen bei Anfertigung der Mikrophotogramme erlaube ich mir auch hier meinem aufrichtigsten Dank Ausdruck zu geben.